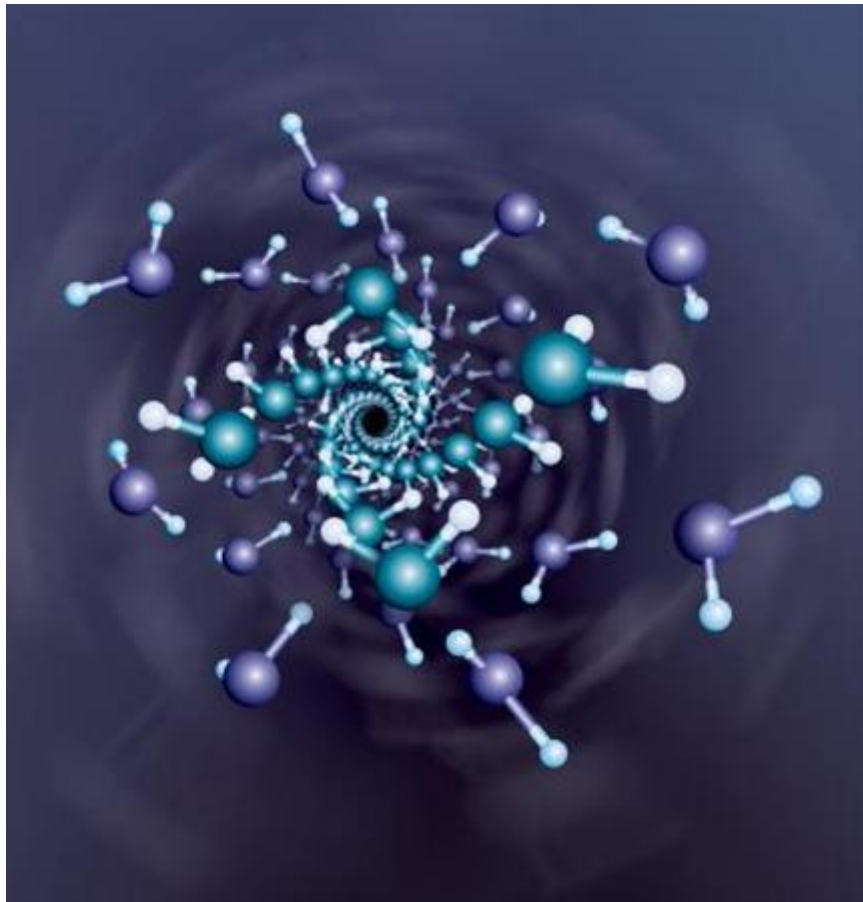


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΡΙΕΣ: ΑΝΤΖΟΥΛΑΤΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ  
ΜΑΚΡΟΔΗΜΗΤΡΗ ΣΟΦΙΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : Δρ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ Π. ΜΑΡΙΑ

ΠΑΤΡΑ 2010

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά και να εκφράσουμε την ειλικρινή μας ευγνωμοσύνη, σε όσους στάθηκαν δίπλα μας με κάθε τρόπο και μας βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Ξεκινώντας θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε ιδιαίτερω την καθηγήτρια **Δρ. Θεοδωροπούλου Π. Μαρία** επειδή μας ανέθεσε αυτήν τη πτυχιακή εργασία, καθώς και για την πολύτιμή βοήθεια και καθοδήγηση της κατά την διάρκεια εκπόνησης αυτής.

Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε πολύ την **Δρ. Συγγούνη Βαρβάρα και τον Δρ. Αγγελόπουλο Χρήστο** για τον χρόνο που μας αφιέρωσε για την διεξαγωγή των πειραμάτων, τις πολύτιμες συμβουλές της σε όλα τα θέματα που προέκυψαν, καθώς και για την ηθική της συμπαράσταση.

Τέλος, ευχαριστούμε θερμά τον **Δρ. Τσακίρογλου Χρήστο** Κύριο Ερευνητή και υπεύθυνο του εργαστηρίου ρευστομηχανικής και πορώδων υλικών του Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ. ΙΤΕ για την παραχώρηση του εργαστηρίου για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η νανοτεχνολογία είναι ένας ταχύτατα αναπτυσσόμενος επιστημονικός κλάδος με πάρα πολλές εφαρμογές. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία ασχολούμαστε με το πρόβλημα της ρεολογικής συμπεριφοράς νανορευστών.

Η εργασία μας είναι δομημένη σε έξι κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στα νανοσωματίδια, στην παρασκευή τους, στις ιδιότητές τους, στα χαρακτηριστικά τους και τη μορφολογία τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφερόμαστε στην έννοια νανορευστών, στα είδη τους, στον τρόπο παρασκευής τους, στις φυσικές ιδιότητές τους και ειδικότερα εξετάζουμε το πρόβλημα σταθερότητας το οποίο αναπτύσσουμε εν εκτάσει στο παράρτημα.

Στο τρίτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών, κάνοντας μια εκτενή αναφορά στη βιβλιογραφία συνοψίζοντας τις κυριότερες ερευνητικές εργασίες που έχουν δημοσιευθεί και εξάγοντας τα συμπεράσματα για τους παράγοντες που επιδρούν στις θερμικές τους ιδιότητες.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στο ιξώδες και παράλληλα κάνουμε εκτενή βιβλιογραφική αναφορά σε πειραματικά αποτελέσματα άλλων ερευνητών.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στα θεωρητικά μοντέλα της συμπεριφοράς των νανορευστών και στα συμπεράσματα που διεξάγονται από αυτά.

Ενώ στο έκτο κεφάλαιο αναφερόμαστε στην πειραματική διαδικασία στην οποία παρασκευάστηκε διάλυμα  $\text{CuO}$  σε αιθυλενογλυκόλη και μετρήθηκε πειραματικά το ιξώδες ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε διάφορες θερμοκρασίες. Επίσης αναφέρουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών καθώς επίσης και τα συμπεράσματά μας.

# **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

|  |    |
|--|----|
| ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....   | 2  |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....  | 3  |
| <br>   |    |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....  | 6  |
| ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....  | 6  |
| <br>   |    |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....  | 9  |
| ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....   | 9  |
| 1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....   | 9  |
| 1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....   | 9  |
| 1.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....                                     | 10 |
| 1.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....   | 11 |
| 1.5. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....  | 11 |
| 1.6. ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....  | 12 |
| <br>   |    |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....  | 19 |
| ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ.....  | 19 |
| 2.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....  | 19 |
| 2.2. ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....   | 22 |
| 2.3. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....                          | 24 |
| 2.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....  | 27 |
| 2.5. ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....                                    | 30 |
| 2.6. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....  | 32 |
| <br>   |    |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....  | 33 |
| ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....                                       | 33 |
| 3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ<br>ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....   | 33 |
| 3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ<br>ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....    | 35 |
| 3.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΟΓΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΟΥ<br>ΣΩΜΑΤΙΔΙΟΥ..... | 36 |
| 3.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ.....                                     | 41 |
| 3.3.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΡΕΥΣΤΟΥ<br>ΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....   | 41 |
| 3.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΥΓΡΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ.....                    | 44 |
| 3.5. ΑΜΦΙΛΕΓΟΜΕΝΑ ΘΕΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ                       |    |

|  |            |
|--|------------|
| ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....  | 45         |
| 3.6. ΜΕΛΕΤΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....                                | 46         |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....</b>   | <b>48</b>  |
| ΙΞΩΔΕΣ.....  | 48         |
| 4.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ.....  | 48         |
| 4.2. ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ.....  | 52         |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....</b>   | <b>55</b>  |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....                            | 55         |
| 5.1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΘΕΡΜΙΚΗ<br>ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....   | 55         |
| 5.2. ΜΟΝΤΕΛΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ<br>ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....                | 57         |
| 5.3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ<br>ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....  | 63         |
| 5.4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ<br>ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....            | 65         |
| 5.5. ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ.....                                | 74         |
| 5.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....   | 75         |
| 5.6.1. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ.....                                 | 75         |
| 5.6.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ<br>ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ..... | 77         |
| 5.6.3. ΣΥΝΟΨΗ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ.....                                    | 80         |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....</b>   | <b>82</b>  |
| ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....   | 82         |
| 6.1. ΟΡΓΑΝΑ – ΣΥΣΚΕΥΕΣ.....  | 82         |
| 6.2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΕΟΜΕΤΡΟΥ.....  | 82         |
| 6.3. ΥΛΙΚΑ.....  | 85         |
| 6.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....   | 85         |
| 6.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....   | 85         |
| 6.5.1. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ.....  | 85         |
| 6.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....   | 110        |
| <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>   | <b>111</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>  | <b>132</b> |

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## **ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ**

Νανοτεχνολογία είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων, της τάξεως δηλαδή του  $10^{-9}$  μέτρων. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνων σε σειρά. Οι εφαρμογές της είναι αναρίθμητες ενώ οι επιπτώσεις γίνονται αντιληπτές σε πολλαπλά επίπεδα κατά κύριο λόγο στον οικονομικό τομέα επηρεάζοντας παγκόσμιες βιομηχανίες και οικονομίες, αλλά και στο κοινωνικό τομέα βελτιώνοντας το επίπεδο ζωής μας. Επίσης η νανοτεχνολογία θα μας βοηθήσει να κατασκευάσουμε μια ολόκληρη νέα γενεά προϊόντων η οποία θα είναι καθαρότερη, ισχυρότερη, ελαφρύτερη, και βέβαια μικρότερη. Η νανοτεχνολογία εκτός από τα πολλά πλεονεκτήματα που προσφέρει για την ανθρωπότητα, επιφυλάσσει και πολλούς κινδύνους.

Η έννοια νανοτεχνολογία διαδόθηκε το 1959 από το διάσημο φυσικό Richard Feynman νικητή βραβείου Νόμπελ στη φυσική. Ο Richard Feynman ειπε:

*«I want to build a billion tiny factories, models of each other, which are manufacturing simultaneously. . . The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big.»*

Βασισμένος στον Richard Feynman ο K. Eric Drexler (δεξιά) διέδωσε τη λέξη 'nanotechnology' το 1980. Ο K. Eric Drexler μιλούσε για μηχανές της κλίμακας των νανομέτρων, ήθελε να κατασκευάσει όπλα, ρομπότ, ακόμη και ολόκληρους υπολογιστές, πολύ μικρότερους από ένα κύτταρο. Το Drexler πέρασε τα επόμενα δέκα έτη περιγράφοντας και αναλύοντας αυτές τις απίστευτες συσκευές.

Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της σημαντικό ρόλο έπαιξαν η σημαντική βελτίωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ενώ σταθμοί μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις δομών άνθρακα σε μορφή σφαίρας γνωστές ως φουλερένια καθώς και σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα με ιδιαίτερες ιδιότητες το καθένα.

Η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται σχεδόν παντού(ιατρική, πληροφορική, κατασκευή διαφόρων υλικών κ.α.)

4 Η νανοτεχνολογία στην ιατρική επιδιώκει να παραδώσει ένα πολύτιμο σύνολο ερευνητικών εργαλείων και κλινικά χρήσιμων συσκευών στο κοντινό μέλλον. Έπίσης η νανοτεχνολογία στην ιατρική έχει πολλές χρήσεις, μερικές από αυτές είναι οι παρακάτω:

- Αυτοκόλλητο που θα καταργήσει τα ράμματα στο χειρουργείο.
- Μια ένεση η οποία περιέχει κάποια νανοσωματίδια. Το μικρό μέγεθος αυτών των νανοσωματιδίων τους δίνει ιδιότητες που μπορούν να είναι πολύ χρήσιμες στην ογκολογία, ιδιαίτερα στην απεικόνιση. Επίσης τα νανοσωματίδια μπορούν να απομονώσουν τον όγκο και στην συνέχεια να τον καταστρέψουν.
- Επίσης η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται και στην χειρουργική επέμβαση χάρη σε έναν οξυγονοκολλητή σάρκας που λιώνει δύο κομμάτια κρέατος κοτόπουλου σε ένα μονό κομμάτι. Τα δύο κομμάτια του κοτόπουλου τοποθετούνται μαζί. Ένα πρασινωπό υγρό στάζει κατά μήκος της ραφής. Μετά ένα υπέρυθρο λέιζερ επισημαίνεται κατά μήκος της ραφής, αναγκάζοντας τις δύο πλευρές να ενωθούν. Αυτό θα μπορούσε να λύσει τις δυσκολίες και οι διαρροές αίματος που προκαλούνται όταν ο χειρουργός δοκιμάζει να ράψει ξανά τις αρτηρίες που έχει κόψει κατά τη διάρκεια μιας μεταμόσχευσης νεφρών ή καρδιών.

4 Η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται και σε κάποιους ειδικούς φακούς επαφής, οι οποίοι έχουν έναν αισθητήρα και επιτρέπουν σε ανθρώπους που πάσχουν από διαβήτη να καταλαβαίνουν το επίπεδο αίμα-ζάχαρης μόνο με ένα βλέμμα τον καθρέφτη.

4 SmartShirt του Sensatex ενσωματώνει ένα ηλεκτρικά αγώγιμο πλέγμα των nanofibers για να επιτρέψει τον έλεγχο των κτύπων της καρδιάς σας καθώς και άλλων ζωτικής σημασίας σημάδιων.

4 Μέσα σε πολλούς νέους υπολογιστές, όπως αυτός της Apple (iMac), είναι ένα τσιπ της Intel που περιέχει κρυσταλλολυχνίες τόσο μικρές που 100 θα χωρούσανε μέσα σε ένα μόνο ενιαίο ανθρώπινο κύτταρο. Τα μικροσκοπικά στοιχεία του κυκλώματος χρησιμοποιούν λιγότερη ενέργεια έχοντας όμως καλύτερα αποτελέσματα στην απόδοση.

4 Οι ερευνητές του Cornell αναπτύσσουν κάποια ειδικά υφάσματα τα οποία περιέχουν nanosensors (νανοαισθητήρες) που ανιχνεύουν διάφορους ιούς, σε τρόφιμα άλλα και σε οτιδήποτε άλλο.

4 Τα nanocrystals μετάλλων μπορεί να ενσωματωθούν στους προφυλακτήρες αυτοκινήτων, κάνοντας τους ισχυρότερους. Επίσης τα nanocrystals μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να κατασκευαστούν ρουλεμάν που διαρκούν περισσότερο από τα συμβατικά, για να κατασκευαστούν νέοι τύποι αισθητήρων και νέα συστατικά για υπολογιστές καθώς και για να δημιουργηθεί νέο ηλεκτρονικό υλικό. Το Nanocrystals των διάφορων μετάλλων έχουν αποδειχθεί ότι είναι 100 τοις εκατό, 200 τοις εκατό και ακόμη και 300 τοις εκατό σκληρότερο από τα απλά μέταλλα. Nanocrystals μπορούν να διαρκέσουν σημαντικά περισσότερο από τα απλά μέταλλα.

4 Οι επιστήμονες χρησιμοποιούν νανοσωματίδια για να ενισχύσουν τα ρούχα μας. Με την επένδυση των υφασμάτων με ένα λεπτό στρώμα του οξειδίου ψευδάργυρου, οι κατασκευαστές μπορούν να δημιουργήσουν τα ενδύματα που δίνουν καλύτερη προστασία από τη UV ακτινοβολία.

4 Η νανοτεχνολογία έχει έναν μεγάλο αντίκτυπο στον κόσμο αντισφαίρισης. Το 2002, η επιχείρηση Babolat δημιούργησε μια ρακέτα αντισφαίρισης από κάποια νανοσωματίδια τα οποία έκαναν την ρακέτα ελαφρύτερη και ισχυρότερη.

4 Εν τω μεταξύ, ο κατασκευαστής Wilson μπαλών αντισφαίρισης εισήγαγε τη Double Core μπάλα αντισφαίρισης, δηλαδή με δυο πυρήνες. Αυτές οι μπάλες έχουν ένα επίστρωμα αργίλου από νανοσωματίδια στον εσωτερικό πυρήνα. Ο άργιλος ενεργεί ως στεγανωποιητική ουσία, καθιστώντας το πολύ δύσκολο για τον αέρα να δραπέτεύσει από τον πυρήνα της μπάλας.



# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

## **ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ**

### **1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Τα νανοσωματίδια είναι σωματίδια διαμέτρου μερικών νανομέτρων. Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται μεταξύ ενός και εκατό νανομέτρων (1-100 nm). Το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι της τάξεως των  $10^{-9}$  μέτρων. Ένα νανόμετρο ισούται περίπου με ένα προς ογδόντα χιλιάδες (1/80000), μίας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος δέκα ατόμων υδρογόνου σε σειρά.

### **1.2. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Τα νανοσωματίδια σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζονται από φυσικές και χημικές βιολογικές ιδιότητες πολύ διαφορετικές από εκείνες των χημικών ουσιών που τα συνθέτουν, δεδομένου ότι η σχέση επιφάνειας-μάζας κάθε σωματιδίου είναι τόσο μεγάλη που τους χαρίζει μεγάλη δραστικότητα από χημική άποψη διαφορετική από αυτές των χημικών ουσιών που τις αποτελούν, καθώς και ιδιάζουσες ηλεκτρικές, μαγνητικές και θερμικές ιδιότητες. Επιπλέον τα νανοσωματίδια όταν βρίσκονται διασπαρμένα σε ένα οποιοδήποτε μέσο διασποράς έχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν με τα μόρια του συγκεκριμένου μέσου διασποράς διαφοροποιώντας την κατανομή των μορίων του μέσου διασποράς με μετατόπιση, προσρόφηση και άλλες διεργασίες. Οι ιδιότητες αυτές των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από τη μορφή τους, το μέγεθος και τη μορφολογική υποδομή, δηλαδή τη χημική σύσταση της ουσίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων όταν βρίσκονται σε μέσα διασποράς. Τα νανοσωματίδια σε διασπορά παρουσιάζονται ως αερόλυμα (συνήθως στερεά ή υγρή φάση στον αέρα), διασπορά (στερεού σε υγρό) ή γαλάκτωμα (δύο υγρές φάσεις). Με την παρουσία ορισμένων χημικών παραγόντων η επιφάνεια και οι ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν.

Συχνά παρουσιάζουν εκπληκτικά απροσδόκητες οπτικές ιδιότητες επειδή είναι αρκετά μικρά ούτως ώστε να μπορούν να συγκρατούν τα ηλεκτρόνια τους και να παράγουν κβαντικά φαινόμενα. Για παράδειγμα τα νανοσωματίδια του χρυσού μέσα σε ένα διάλυμα εμφανίζονται μαύρα αντί βαθύ κόκκινου χρώματος όπως είναι

πραγματικά. Επίσης τα νανοσωματίδια έχουν πολύ μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους. Αυτό παρέχει μια τεράστια κατευθυντήρια δύναμη για διάχυση ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Η συμπύκνωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε μικρότερα χρονικά διαστήματα από τα μεγαλύτερα μόρια Αυτό θεωρητικά δεν επηρεάζει την πυκνότητα του τελικού προϊόντος όμως οι δυσκολίες ροής και η τάση των νανοσωματιδίων να συσσωματώνονται δυσκολεύουν τα πράγματα.

Οι ξεχωριστές ιδιότητες των νανοσωματιδίων έχουν ως αποτέλεσμα να αποκτούν μεγάλο ενδιαφέρον πολλές εφαρμογές στην ιατρική, τη διατροφή, την κοσμετολογία και άλλους τομείς.

### **1.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων είναι απαραίτητος για την κατανόηση και τον έλεγχο της σύνθεσης και των εφαρμογών τους. Ο χαρακτηρισμός γίνεται με τη χρησιμοποίηση ποικίλων διαφορετικών τεχνικών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

ELECTRON MICROSCOPY [TEM, SEM]

Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων

ATOMIC FORCE MICROSCOPY [AFM]

Δυναμική Διάθλαση Δέσμης Φωτός

DYNAMIC LIGHT SCATTERING [DLS]

Φασματοσκοπία Ακτινών Χ Πρωτονιόμενης Δέσμης

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY [XPS]

Φασματοσκοπία Κώνεως Ακτινών Χ

POWDER X-RAY DIFFRACTOMETRY [XRD]

Φασματοσκοπία Υπερύθρων Μετασχηματισμών Fourier

FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY [FTIS]

Επίσης χρησιμοποιείται η μέθοδος NANOPARTICLE TRACKING ANALYSIS [NTA] που επιτρέπει την ανάλυση και τη μελέτη της τροχιάς της κίνησης που μας βοηθά στην ταξινόμηση μεμονωμένων νανοσωματιδίων στο διάλυμα.

#### **1.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για δημιουργία νανομορίων. Η τριβή και η πυρόλυση είναι κάποιες κοινές μέθοδοι οι οποίες αναφέρονται πιο κάτω:

##### **I. ΤΡΙΒΗ**

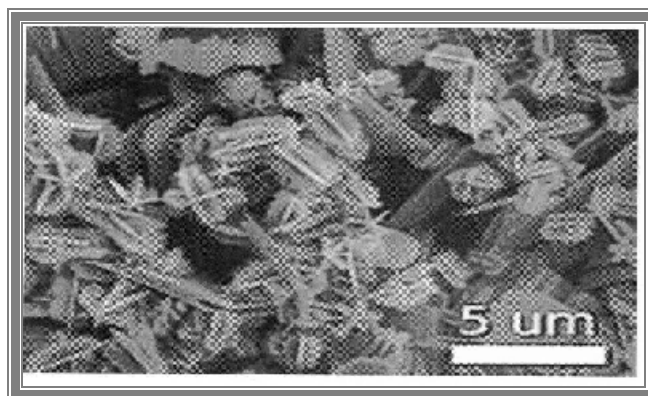
Μακροσκελή και μικροσκελή σωματίδια αλέθονται σε ένα μύλο σφαιρών (ball mill), σε πλανητικό μήλο σφαιρών (planetary ball milling), ή άλλους μηχανισμούς μείωσης του μεγέθους των νανομορίων. Έτσι προκύπτουν νανოსωματίδια με μικρή διασπορά ως προς την κατανομή μεγέθους.

##### **II. ΠΥΡΟΛΥΣΗ**

Ένας οργανικός φορέας (υγρό ή αέριο που περιέχει μεγάλα σωματίδια) διοχετεύεται από ένα στόμιο σε υψηλή πίεση και καίγεται. Έτσι προκύπτουν νανοςωματίδια με μικρή διασπορά ως προς την κατανομή μεγέθους.

#### **1.5. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Οι επιστήμονες έχουν πάρει την ονομασία των μορίων μέσα από τις πραγματικές μορφές (σχήματα) που αυτά αντιπροσωπεύουν. Για παράδειγμα χρησιμοποιούνται λέξεις όπως nanospheres, nanoreefs, nanoboxes και πολλές άλλες. Αυτές οι μορφολογίες μερικές φορές προκύπτουν αυθόρμητα ως επίδραση διαφόρων παραγόντων όπως γαλακτώματα σωματιδίων η ξύσματα αλουμίνιας ή από τα αυθόρμητα κρυσταλλογραφικά σχέδια ανάπτυξης των ίδιων των υλικών. Μερικές από αυτές τις μορφολογίες μπορεί να εξυπηρετούν κάποιο σκοπό, όπως για παράδειγμα τα μακριά νανοςωματίδια (nanotubes) άνθρακα μεγάλου μήκους που χρησιμοποιούνται για τη γεφύρωση μιας ηλεκτρικής σύνδεσης, ενώ κάποιες άλλες μορφολογικές δομές απλά εξυπηρετούν την επιστημονική περιέργεια όπως για παράδειγμα τα αστέρια που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



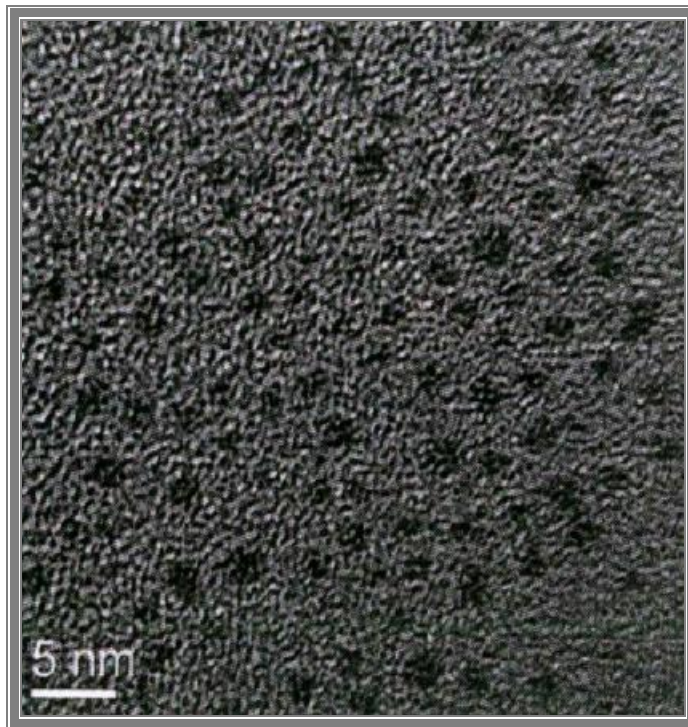
*Σχήμα 1.5.1. Νανοςωματίδια μορφής αστέρια.*

### 1.6. ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Κυρίως στην παραγωγή νανορευστών χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια  $Au$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CuO$ ,  $C_u$ ,  $Cu_2O$ ,  $Ag$ ,  $TiNi$  και  $CNF$ . Πιο κάτω παρατίθενται κάποια χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων αυτών καθώς και σχετικές φωτογραφίες.

- **Νανοσωματίδια  $Au$ :**

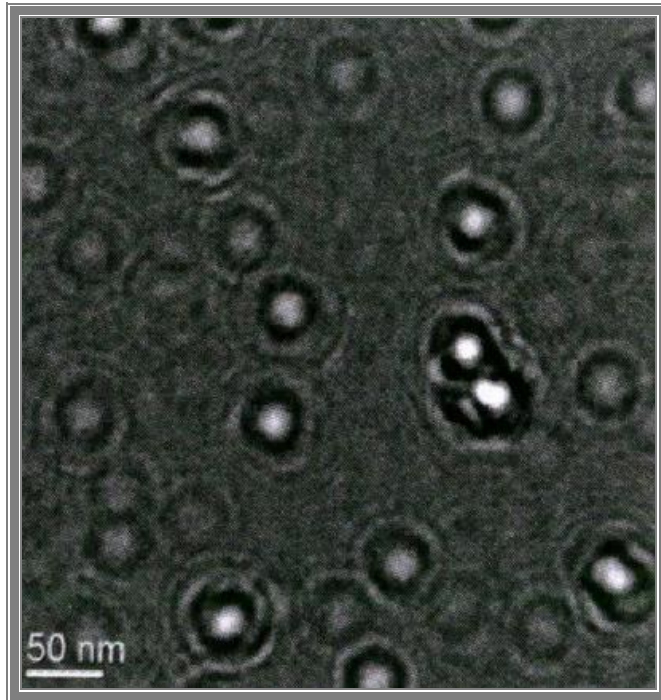
Έχουν σφαιρικό σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 1,65 nm.



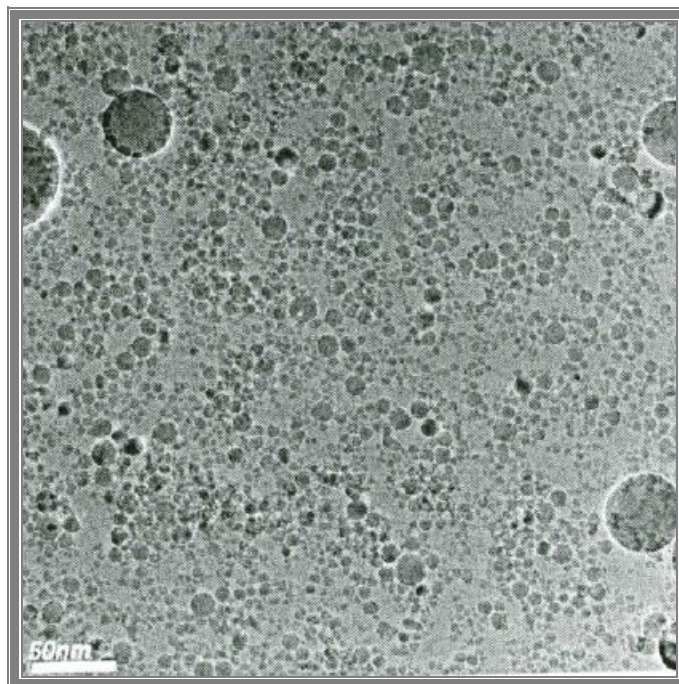
Σχήμα 1.6.1. Νανοσωματίδια  $Au$

- **Νανοσωματίδια  $Al_2O_3$ :**

Έχουν σφαιρικό σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 20 nm.



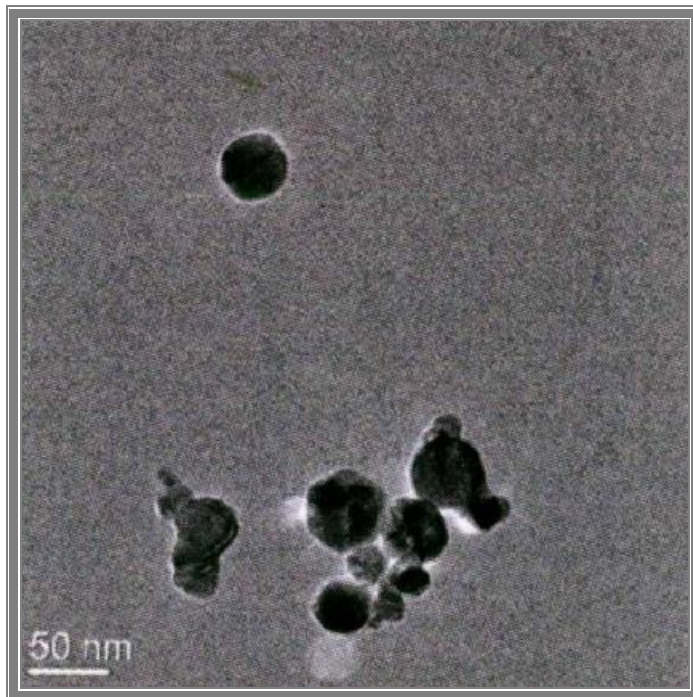
Σχήμα 1.6.2. Νανοσωματίδια  $Al_2O_3$



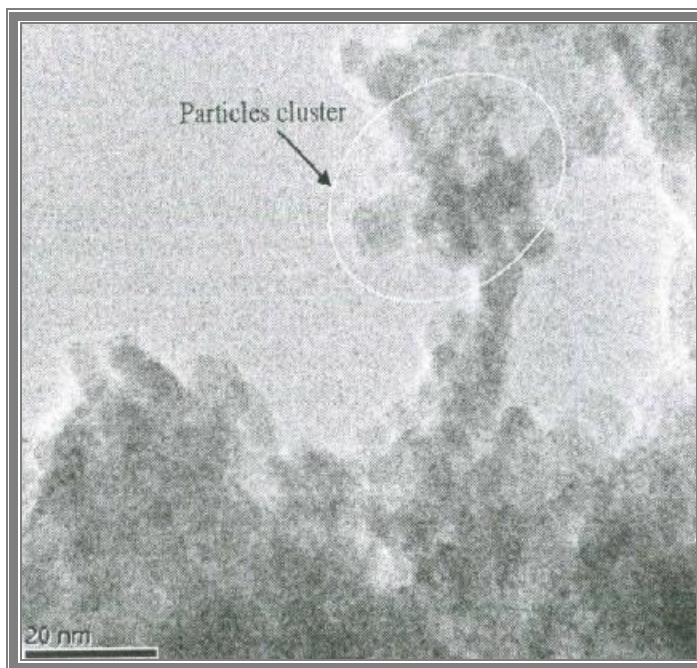
Σχήμα 1.6.3. Νανοσωματίδια  $Al_2O_3$

- **Νανοσωματίδια  $TiO_2$ :**

Έχουν σφαιρικό σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 40 nm.



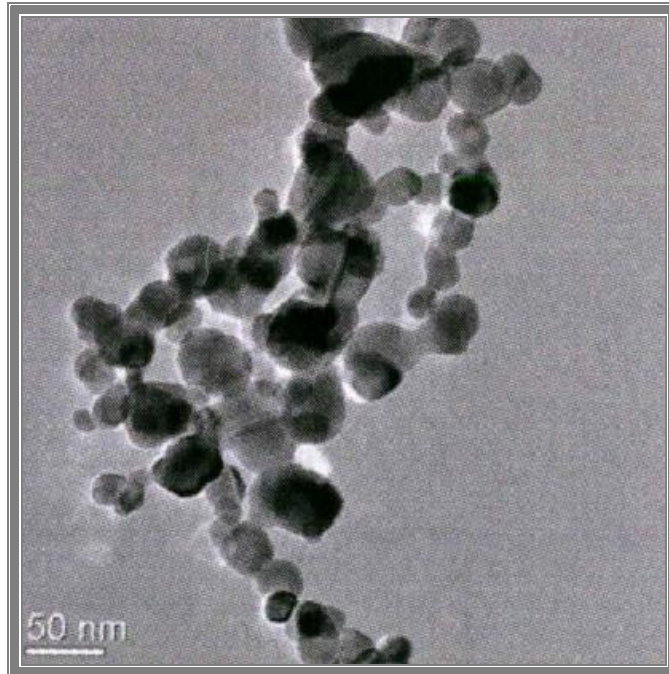
Σχήμα 1.6.4. Νανοσωματίδια  $TiO_2$



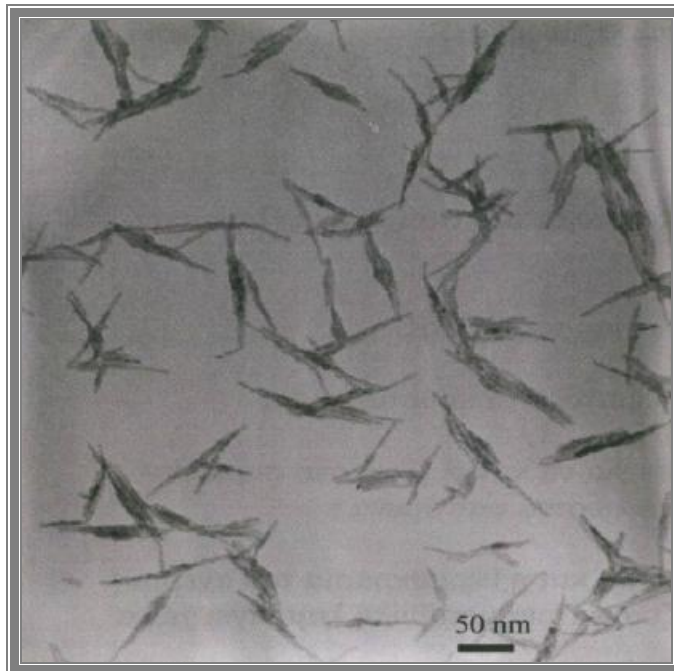
Σχήμα 1.6.5. Νανοσωματίδια  $TiO_2$

- **Νανοσωματίδια  $CuO$  :**

Έχουν σφαιρικό, τετραγωνικό, πολυγωνικό ή βελονοειδές σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 33 nm.



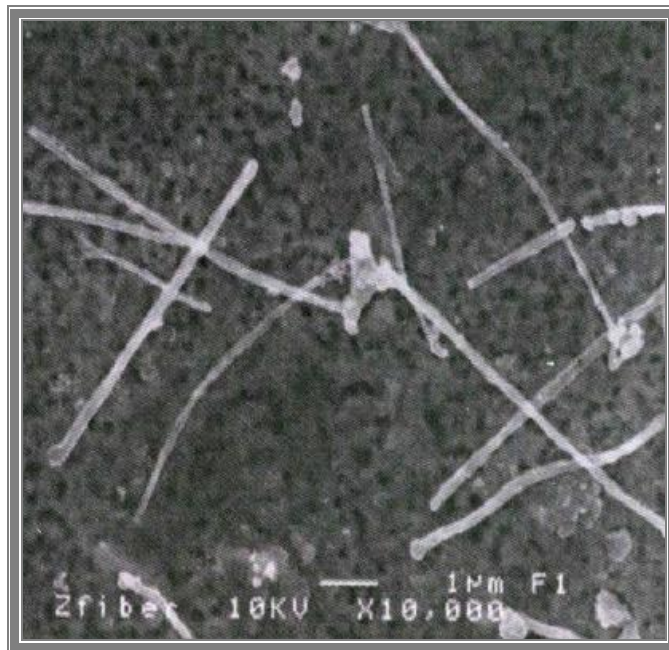
Σχήμα 1.6.6. Νανοσωματίδια  $CuO$



Σχήμα 1.6.7. Νανοσωματίδια  $CuO$

- **Νανοσωματίδια *CNF* (Carbon Nanofibers):**

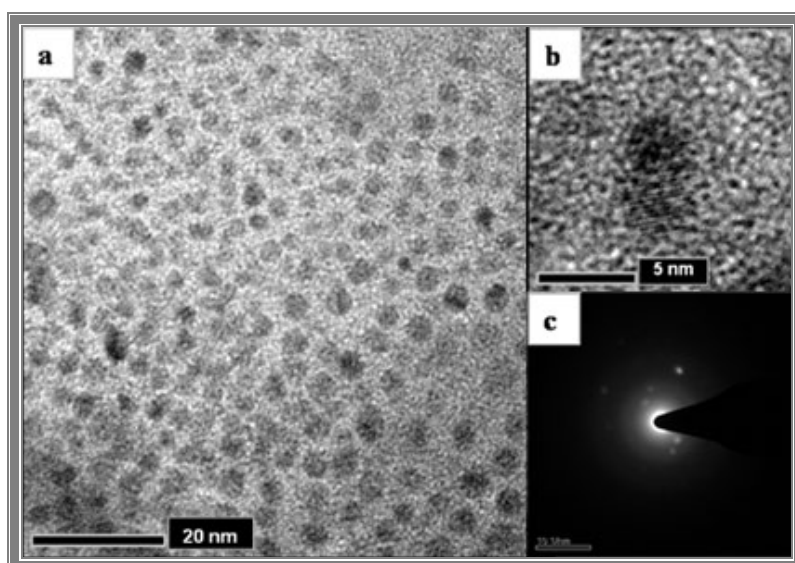
Έχουν σφαιρικό σχήμα, αντίστοιχη μέση διάμετρο 150 nm και μέσο μήκος 10 μm.



Σχήμα 1.6.8. Νανοσωματίδια *CNF*

- **Νανοσωματίδια *C<sub>ii</sub>*:**

Έχουν σφαιρικό, τετραγωνικό, πολυγωνικό ή βελονοειδές σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 33 nm.

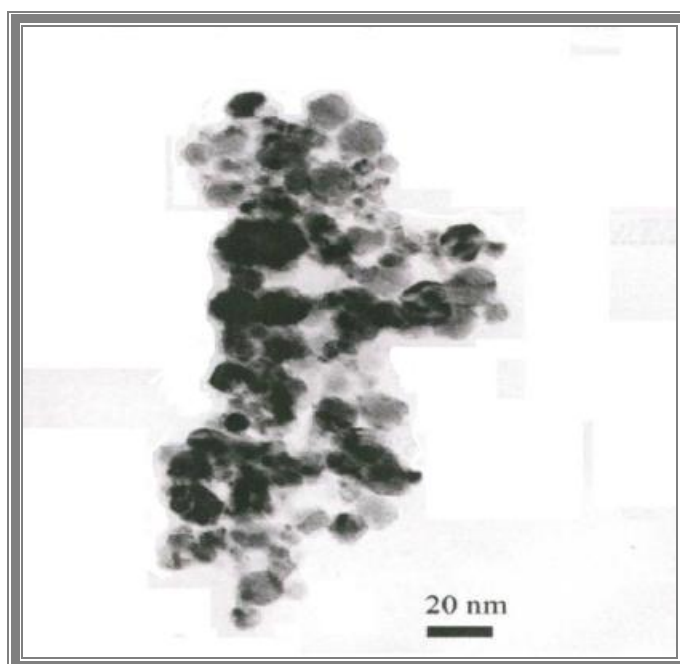


Σχήμα 1.6.9. Νανοσωματίδια *C<sub>ii</sub>*

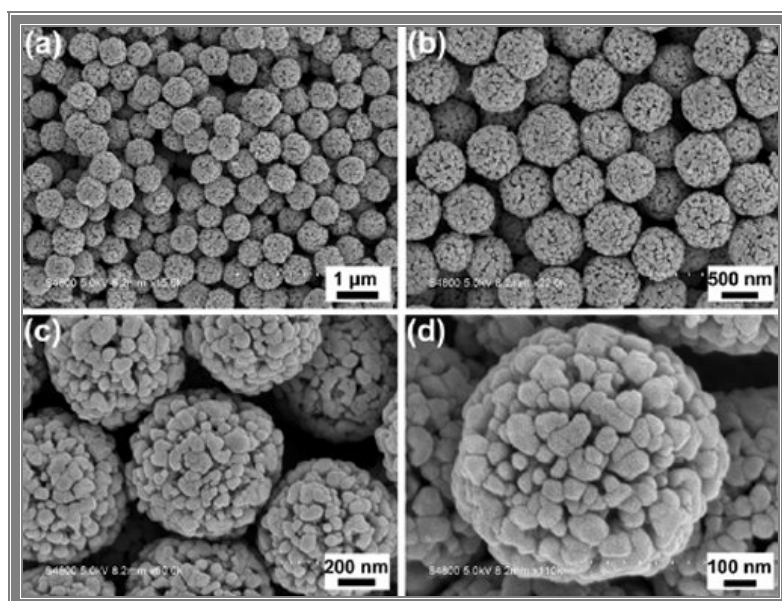


- **Νανοςωματίδια  $Cu_2O$ :**

Έχουν σφαιρικό, τετραγωνικό, πολυγωνικό ή βελονοειδές σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 33 nm.



Σχήμα 1.6.10. Νανοςωματίδια  $Cu_2O$



Σχήμα 1.6.11. Νανοςωματίδια  $Cu_2O$

Επίσης χρησιμοποιούνται Νανοσωματίδια:  $Ag$  ,  $TiNi$  .

Δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή νανοσωματιδίων οποιαδήποτε μέταλλα ή οξειδία μετάλλων τα οποία μπορούν να γίνουν νανοσωματίδια.

Τα κυριότερα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογή είναι :

$Al_2O_3$  : Εύκολο στην παρασκευή, φθινό και άφθονο στη φύση.

$C_u$  ,  $CuO$  ,  $Cu_2O$  : Άριστες ηλεκτρικές και θερμικές αγωγιμες ιδιότητες εύκολη στην παραγωγή και φθινό κόστος.

$TiO_2$  : Εύκολη στην παραγωγή και φθινό κόστος.

$Ag$  ,  $Au$  : Άριστες ιδιότητες θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αντίσταση στην οξειδωση.

$TiNi$  : Εύκολο στην παρασκευή.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

### **NANOPEYΣTA**

#### **2.1. ΟΡΙΣΜΟΣ NANOPEYΣTΩN**

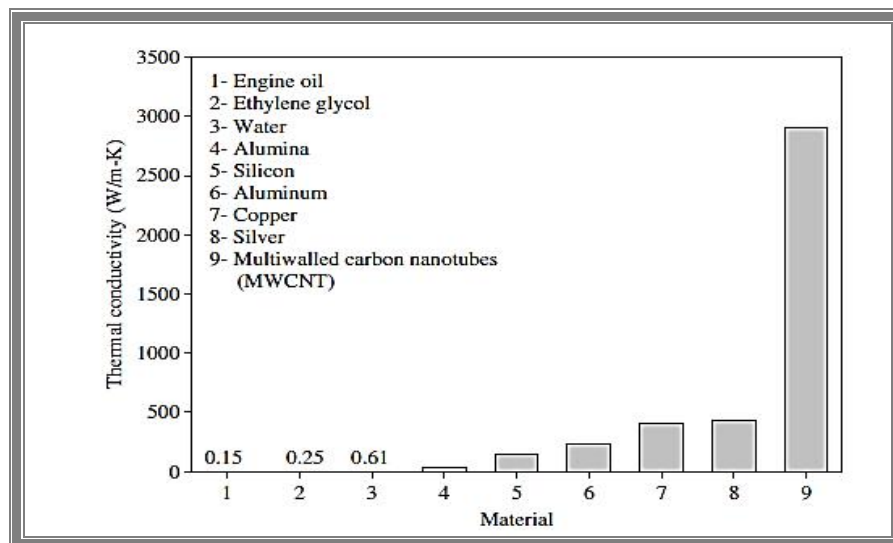
Με την σύγχρονη ανάπτυξη της θερμομηχανικής αναπτύχθηκε ενδιαφέρον για τη δημιουργία μικροσυσκευών ροής υγρών. Βασικό χαρακτηριστικό τους είναι ότι ο λόγος επιφάνειας προς όγκο είναι σημαντικά υψηλότερος από παλαιότερα συμβατικά συστήματα κάτι το οποίο είναι απαραίτητο σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως στη μικροηλεκτρονική, στη χημική μηχανική, στην αεροναυπηγική καθώς και στις κατασκευές.

Με τα συνεχώς αυξανόμενα θερμικά φορτία που απαιτούνται σε μικρότερων διαστάσεων μικροηλεκτρονικές συσκευές και υψηλότερης ιπποδύναμης, η θερμική διαχείριση των εν λόγω συσκευών για να διατηρήσουν επιθυμητή απόδοση και αντοχή είναι ένα από τα σημαντικότερα τεχνικά θέματα, σε πολλές βιομηχανίες υψηλής τεχνολογίας όπως η μικροηλεκτρονική και οι μικροκατασκευές-μικροσυσκευές. Η συμβατική μέθοδος για την αύξηση της ταχύτητας ψύξης είναι να χρησιμοποιήσουμε σύνθετες επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας για την ανταλλαγή θερμότητας με ένα ρευστό ως μέσο μεταφοράς θερμότητας. Εντούτοις, για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής απαιτείται μία ανεπιθύμητη αύξηση του μεγέθους του συστήματος θερμικής διαχείρισης. Επιπλέον, τα εγγενή μειονεκτήματα θερμοφυσικών ιδιοτήτων των συμβατικών θερμικών ρευστών μεταφοράς, όπως το νερό ( $H_2O$ ), αιθυλενογλυκόλης (EG), ή λαδιού του κινητήρα (EO) περιορίζουν σημαντικά την απόδοση ψύξης. Έτσι, οι συμβατικές μέθοδοι για την αύξηση της αγωγής θερμότητας δεν είναι κατάλληλες για την κάλυψη της ζήτησης των εν λόγω υψηλής τεχνολογίας (hightechnology) βιομηχανιών. Υπάρχει επομένως, ανάγκη για ανάπτυξη προηγμένων τεχνικών ψύξης και καινοτόμες μέθοδοι και ρευστά μεταφοράς θερμότητας με την καλύτερη απόδοση μεταφοράς θερμότητας από τα διαθέσιμα σήμερα συστήματα.

Όπως αναφέραμε, το πιο σημαντικό μέσο μεταφοράς θερμότητας είναι η μεταφορά της μέσω υγρών ή αερίων ρευμάτων. Ωστόσο, τα συμβατικά μέσα μεταφοράς θερμικής ενέργειας, όπως το νερό, τα ελαιώδη και η αιθυλενογλυκόλη

που χρησιμοποιούνται ορθώνουν ένα σημαντικό περιορισμό λόγω της χαμηλής αγωγιμότητάς τους με αποτέλεσμα να μειώνεται η επαρκής μετάδοση ενέργειας.

Είναι γνωστό ότι σε θερμοκρασία δωματίου, τα μεταλλικά στερεά διαθέτουν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από αυτή των υγρών. Για παράδειγμα, η θερμική αγωγιμότητα του χαλκού σε θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου 700 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του ύδατος και περίπου 3000 φορές μεγαλύτερη από αυτή του λαδιού του κινητήρα (Σχήμα 2.1.1.). Ως εκ τούτου, οι θερμικές αγωγιμότητες των υγρών που περιέχουν αιωρούμενα στερεά μεταλλικά ή μεταλλικά οξείδια, τα σωματίδια αναμένεται να έχουν σημαντικά υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από εκείνο των συμβατικών υγρών. Δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητα ενός υγρού παίζει ζωτικό ρόλο στην ανάπτυξη της ενεργειακής απόδοσης μεταφοράς της θερμότητας ως προς τον εξοπλισμό, πολλές θεωρητικές και πειραματικές μελέτες σχετικά με την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας των υγρών με χρήση μικροσωματιδίων έχουν διεξαχθεί από την εποχή του Maxwell περισσότερο από έναν αιώνα πριν [1].



Σχήμα 2.1.1.

Ένας αποτελεσματικός τρόπος βελτίωσης της θερμικής αγωγιμότητας θα ήταν η χρήση και η εναιώρηση μικρών συμπαγών σωματιδίων με σκοπό να αλλάξουμε τις ιδιότητες μεταφοράς των υγρών, της ροής και τα χαρακτηριστικά της θερμικής μετάδοσης. Τα σωματίδια τάξης μεγέθους μικρόμετρου ή χιλιοστόμετρου όταν προστίθενται σε κάποιο υγρό μπορούν να βελτιώσουν τη θερμική αγωγιμότητα.

Εντούτοις, η χρήση τέτοιων επιπρόσθετων σωματιδίων στην πράξη περιορίζεται εξαιτίας της καθίζησης συσσωματωμάτων, της απόφραξης των καναλιών ροής και της διάβρωσης των υδραυλικών συστημάτων.

Ωστόσο, όλες οι μελέτες για την θερμική αγωγιμότητα έχουν περιοριστεί σε μεγέθος σωματιδίων μικρομέτρου. Τα βασικά προβλήματα της χρήσης αυτών είναι η ταχεία διευθέτηση των σωματιδίων, που από τα κανάλια της ροής, και αυξημένη πτώση πίεσης στο ρευστό. Εάν το ρευστό κυκλοφορεί αρκετά γρήγορα για να αποτραπούν έτσι πολλές συσσωματώσεις, τα μικροσωματίδια θα έβλαπταν τα τείχη των συσκευών της μεταφοράς θερμότητας (π.χ. σωλήνες και τα κανάλια) με αποτέλεσμα τη φθορά τους. Αντίθετα, τα νανοσωματίδια λόγω του υψηλού επιφάνεια / όγκο λόγου μπορεί να παραμείνουν εναιωρημένα και συνεπώς να μειώσουν τη διάβρωση και την απόφραξη. Τα νανοσωματίδια είναι επίσης κατάλληλα για χρήση σε μικροσυστήματα, επειδή είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερα από τα μικροσυστήματα.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, επιστήμονες και μηχανικοί έχουν προσπαθήσει να αναπτύξουν τεχνολογία για τα υγρά, τα οποία προσφέρουν την καλύτερη ψύξη ή την απόδοση θέρμανσης για μια ποικιλία από θερμικά συστήματα σε σύγκριση με τα συμβατικά υγρά μεταφορά θερμότητας. Εφαρμόζοντας νανοτεχνολογία στη θερμική τεχνολογία, η νέα έννοια ενός νανορευστού, η οποία επινοήθηκε στη Argonne National Εργαστήριο των ΗΠΑ από τον Choi το 1995 [2], έχει προταθεί για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων στην ψύξη. Αυτή η νέα τεχνολογία για τα υγρά μεταφοράς της θερμότητας (nanofluids) βασίζεται στη διασπορά σε τάξη μεγέθους νανόμετρου (ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου) σε στερεά σωματίδια, ράβδους ή σε σωλήνες σε παραδοσιακές συσκευές ρευστών μεταφοράς θερμότητας. Από ερευνητικές ομάδες κατά την τελευταία δεκαετία, τα νανορευστά βρέθηκαν να εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερες θερμικές ιδιότητες, μεταξύ άλλων, θερμική αγωγιμότητα, από εκείνες των ρευστών αναφοράς [3-11]. Έτσι, τα νανορευστά έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον από την ερευνητική κοινότητα, με τα τεράστια δυναμικά οφέλη τους και τις εφαρμογές σε πολλούς σημαντικούς τομείς όπως η μικροηλεκτρονική, μεταφορά, τη μεταποίηση, την ιατρική, και τα HVAC (συστήματα ψύξης – θέρμανσης).

Έτσι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική βελτίωσης του προβλήματος αποτελεί η επιλογή των νανορευστών, τα οποία είναι υλικά αποτελούμενα από υγρή και στερεά

φάση, έχουν τάξη μεγέθους νανόμετρου και έχουν μορφή ραβδίου, ινών ή αυλωτών μικροσωματιδίων (CNT) [12]. Τα νανορευστά διαθέτουν υψηλή σταθερότητα σε σχέση με τα συμβατικά ρευστά εξαιτίας της κίνησης Brown των νανοσωματιδίων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την απρόσκοπτη ροή μέσα στους μικροαυλούς καθώς και τη χρήση πολύ μικρότερων συστημάτων θερμικής ενέργειας με υψηλές αποδόσεις. Έχουν δημοσιευθεί πολλές εργασίες πάνω σε θέματα νανορευστών [13-19] έχουν καλυφθεί αρκετά θέματα μηχανικής των νανορευστών, καθώς και πρόσφατα νέα δεδομένα και ευρήματα έχουν δημοσιευθεί. Μελέτες περιλαμβάνουν την προετοιμασία και τον χαρακτηρισμό των νανορευστών και συμπεριλαμβάνουν τα ακόλουθα :

- Επιλογή του κατάλληλου συστήματος
- Σύνθεση νανορευστών
- Σταθερότητα της εναιώρησης των νανοσωματιδίων στην υγρή και στερεά φάση
- Θερμική αγωγιμότητα
- Ιξώδες νανορευστών
- Μηχανισμοί βελτίωσης θερμικής αγωγιμότητας
- Ανάπτυξη νέων μοντέλων αγωγιμότητας

## **2.2. ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Θεωρητικά, όλα τα συμπαγή νανοσωματίδια με υψηλή αγωγιμότητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως επιπρόσθετα των νανορευστών. Αυτά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως τώρα στη βιβλιογραφία είναι μεταλλικά σωματίδια (Cu, Al, Fe, Au και Ag), μη μεταλλικά ( $Al_2O_3$ , CuO,  $Fe_3O_4$  και SiC), ανθρακικοί νανοαυλοί και νανοσταγονίδια. Τα βασικά ρευστά που χρησιμοποιούνται είναι το νερό, τα ελαιώδη, τα αλκάνια και η αιθυλενογλυκόλη. Η θερμική αγωγιμότητα των στερεών είναι μεγαλύτερη και φαίνεται στο σχήμα 2.2.1.. Άλλα συστήματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία φαίνονται στο σχήμα 2.2.2.

| Material           |                                | Thermal conductivity (W/Mk)  |
|--------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Metallic solids    | Cu                             | 401                          |
|                    | Al                             | 237                          |
|                    | Ag                             | 428                          |
|                    | Au                             | 318                          |
|                    | Fe                             | 83.5                         |
| Nonmetallic solids | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 40                           |
|                    | CuO                            | 76.5                         |
|                    | Si                             | 148                          |
|                    | SiC                            | 270                          |
|                    | CNTs                           | -3000(MWCNTs) - 6000(SWCNTs) |
|                    | BNNTs                          | 260 - 600                    |
| Base fluids        | H <sub>2</sub> O               | 0.613                        |
|                    | Ethylene glycol (EG)           | 0.253                        |
|                    | Engine oil (EO)                | 0.145                        |

Σχήμα 2.2.1.

| System   | Synthesis process | Particle loading (vol%) | Particle size (nm) | Increase in thermal conductivity (%) | Ref  |
|--|-------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------|------|
| Cu/EG  | Single-step       | 0.3                     | 10                 | 40                                   | [9]  |
| Cu/H <sub>2</sub> O                              | Single-step       | 0.1                     | 75-100             | 23.8                                 | [10] |
| Cu/H <sub>2</sub> O                              | Two-step          | 7.5                     | 100                | 78                                   | [11] |
| Fe/EG  | Single-step       | 0.55                    | 10                 | 18                                   | [12] |
| Ag/toluene                                       | Two-step          | 0.001                   | 60-80              | 16.5 (60 °C)                         | [13] |
| Au/toluene                                       | Two-step          | 0.00026                 | 10-20              | 21 (60 °C)                           | [13] |
| Au/ethanol                                       | Two-step          | 0.6                     | 4                  | 1.3 ± 0.8                            | [14] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O | Single-step       | 4                       | 10                 | 38                                   | [15] |
| TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O               | Two-step          | 5                       | 15                 | 30-33                                | [16] |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O | Two-step          | 5                       | 20                 | 20                                   | [17] |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /EG               | Two-step          | 0.05                    | 60                 | 29                                   | [17] |
| CuO/H <sub>2</sub> O                             | Two-step          | 5                       | 33                 | 11.5                                 | [18] |
| SiC/H <sub>2</sub> O                             | Two-step          | 4.2                     | 25                 | 15.9                                 | [19] |
| NCTs/engine oil                                  | Two-step          | 2.0                     | 20-50 nm           | 30                                   | [20] |
| NCTs/poly oil                                    | Two-step          | 1.0                     | 25 nm × 50 μm      | 160                                  | [21] |
| NCTs/EG  | Two-step          | 1.0                     | 15 × 30 μm         | 19.6                                 | [22] |
| NCTs/H <sub>2</sub> O                            | Two-step          | 1.0                     | 15 × 30 μm         | 7.0                                  | [22] |
| NCTs/decene                                      | Two-step          | 1.0                     | 15 × 30 μm         | 12.7                                 | [22] |
| H <sub>2</sub> O/PC-72                           | Two-step          | 12                      | 9.8 nm             | 52                                   | [23] |

Σχήμα 2.2.2.

Πρόσφατα, ένα νέο είδος νανορευστών διαποτισμένο με νανοσταγονίδια έχει αναφερθεί σε δημοσίευση [20]. Τέτοια είδη κολλοειδών νανορευστών διπλής φάσης διαθέτουν υψηλή σταθερότητα και μπορεί να γίνει μαζική παραγωγή αυτών. Αν και η προοπτική της προσθήκης των σταγονιδίων στην αύξηση της αγωγιμότητας αμφισβητείται, η ανάπτυξη των νανοκολλοειδών μπορεί να ανοίξει νέους δρόμους στην έρευνα. Ο Ma et al. [21], πρότειναν ένα νέο σύστημα αποτελούμενο από νανοσωματίδια και υγρό μέταλλο. Είναι πλέον σαφές πως ο ορισμός των νανορευστών πρέπει να επαναπροσδιοριστεί. Τα νανορευστά πλέον αναφέρονται σε

ένα νέο είδος σύνθετων υλικών από νανοπρόσθετα και βασικά υγρά. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι νανοαυλοί, νανοσωματίδια, νανοίνες, νανοραβδία μεταλλικά ή μη και τα βασικά ρευστά οποιοδήποτε χρήσιμο ρευστό.

### **2.3. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Ο αντίκτυπος της τεχνολογίας των νανορευστών αναμένεται να είναι μεγάλη θεωρώντας ότι οι υψηλές επιδόσεις στις συσκευές μεταφοράς θερμότητας στους εναλλάκτες ή στα ψυκτικά είναι ζωτικής σημασίας σε πολλές βιομηχανίες. Για παράδειγμα, ο κλάδος των μεταφορών πρέπει να μειώσει το μέγεθος και το βάρος του οχήματος ώστε η θερμική διαχείριση στα συστήματα και στα νανορευστά να μπορεί να αυξήσει την θερμική μεταφορά στα ψυκτικά και λιπαντικά. Όταν τα νανοσωματίδια έχουν τη σωστή διασπορά, τα νανορευστά μπορούν να προσφέρουν πολλά οφέλη [22-23] εκτός από την ανωμαλία στην υψηλή δραστική θερμική αγωγιμότητα. Τα οφέλη αυτά περιλαμβάνουν:

- *βελτίωση της μεταφοράς θερμότητας και σταθερότητα:* Επειδή η μεταφορά θερμότητας λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των σωματιδίων, είναι επιθυμητή η χρήση σωματιδίων με μεγαλύτερη επιφάνεια. Το σχετικά μεγαλύτερο εμβαδόν των νανοσωματιδίων σε σύγκριση με μικροσωματίδια, παρέχει σημαντικά βελτιωμένες δυνατότητες μετάδοσης θερμότητας. Επιπλέον, τα σωματίδια διαμέτρου 20 nm μεταφέρουν το 20% των ατόμων της επιφάνειά τους, καθιστώντας τα στιγμιαία διάθεση για θερμική αλληλεπίδραση [22]. Με τέτοια πολύ λεπτά σωματίδια, τα νανορευστά μπορούν να ρέουν ομαλά στα πολύ μικρά κανάλια όπως τα μικρο-κανάλια. Επειδή τα νανοσωματίδια είναι μικρά, η βαρύτητα γίνεται λιγότερο σημαντική παράμετρος και έτσι οι πιθανότητες της καθίζησης είναι επίσης λιγότερες, κάνοντας τα νανορευστά πιο σταθερά.
- *ψύξη μικροδιαύλων χωρίς φράξιμο:* Τα νανορευστά δεν θα είναι μόνο ένα καλύτερο μέσο για τη μεταφορά θερμότητας σε γενικές γραμμές, αλλά θα είναι επίσης ιδανικό για μικροδιαυλο-εφαρμογές όπου συναντώνται τα υψηλά φορτία θερμότητας. Ο συνδυασμός των μικροαγωγών και των νανορευστών θα παρέχει τόσο την διεξαγωγή ρευστών αλλά και ένα μεγάλο χώρο μεταφοράς της θερμότητας. Αυτό δεν μπορεί να επιτυγχάνεται με τα μακρο-ή μικρο-σωματίδια, επειδή φράζουν τους μικροαγωγούς.



- *μικροσυστήματα*: η τεχνολογία των νανορευστών θα υποστηρίξει την τρέχουσα τάση της βιομηχανίας για την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων ενός συστήματος, επιτρέποντας τον σχεδιασμό για μικρότερα και ελαφρύτερα συστήματα εναλλάκτη θερμότητας. Τα μικρο-συστήματα θα μειώσουν το απόθεμα θερμότητας του ρευστού σαν μέσο μεταφοράς και θα οδηγήσουν σε εξοικονόμηση κόστους.
- *μείωση δύναμης άντλησης*: Για την αύξηση της θερμότητας που βασίζεται στη μεταφορά μέσω συμβατικών υγρών με συντελεστή δύο, η ισχύς άντλησης πρέπει συνήθως να αυξηθεί με συντελεστή 10. Όπως είναι φανερό, από τον πολλαπλασιασμό της θερμικής αγωγιμότητας με συντελεστή τρία, η θερμική μεταφορά στην ίδια συσκευή είχε διπλασιαστεί [2]. Η απαιτούμενη αύξηση της ισχύος άντλησης θα είναι πολύ μέτρια αν δεν υπάρξει μια απότομη αύξηση του ιξώδους των ρευστών. Έτσι, πολύ μεγάλες εξοικονομήσεις σε άντληση ενέργειας μπορούν να επιτευχθούν αν μια μεγάλη αύξηση θερμικής αγωγιμότητας μπορέσει να επιτευχθεί με ένα μικρό κλάσμα όγκου νανοσωματιδίων.

Η υψηλή θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού μεταφράζεται σε υψηλότερη ενεργειακή απόδοση, καλύτερη απόδοση, καθώς και μείωση του λειτουργικού κόστους. Τα νανορευστά μπορούν να μειώσουν την κατανάλωση ενέργειας για την άντληση ρευστών μεταφοράς θερμότητας. Τα μικρογραφικά συστήματα απαιτούν λιγότερα βασικά ρευστά, όπου τα νανορευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Τα θερμικά συστήματα μπορούν να είναι μικρότερα και ελαφρύτερα. Σε οχήματα, η χρήση σε μικρότερα συστατικά έχουν ως αποτέλεσμα την καλύτερη απόσταση σε μίλια βενζίνης, εξοικονόμηση καυσίμου, χαμηλότερες εκπομπές, και ένα καθαρότερο περιβάλλον [24].

Με τις προαναφερθείσες επιθυμητές θερμικές ιδιότητες και τα πιθανά οφέλη, τα νανορευστά μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν ευρύ φάσμα βιομηχανικών και ιατρικών εφαρμογών, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

Τα νανορευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βελτιώσουν τη θερμική διαχείριση συστημάτων σε πολλές εφαρμογές μηχανικής, συμπεριλαμβανομένων:

- *τα νανορευστά στον τομέα των μεταφορών*: Οι μεταφορές στη βιομηχανία έχουν μεγάλη ζήτηση για τη βελτίωση των επιδόσεων των ρευστών, της μεταφοράς θερμότητας οχημάτων και τη βελτίωση κατά την ψύξη των

τεχνολογιών είναι επίσης επιθυμητή. Στα ψυκτικά στους κινητήρες, τα λάδια του κινητήρα, αυτόματο κιβώτιο ταχυτήτων, και άλλα συνθετικά που απαιτούν υψηλή θερμοκρασία στα υγρά που διατίθεται σήμερα στην αγορά εγγενώς πρόβλημα αποτελεί στην κακή μεταφορά θερμότητας, και για αυτό θα μπορούσαν να επωφεληθούν από την υψηλή θερμική αγωγιμότητα που προσφέρονται από τα νανορευστά. Τα νανορευστά θα επιτρέπουν τη χρήση μικρότερων, ελαφρύτερων κινητήρων, αντλιών, καλοριφέρ και άλλων συσκευών. Ελαφρύτερα οχήματα θα μπορούσαν να ταξιδέψουν περισσότερα με τα ίδια καύσιμα για τα διανυθέντα χιλιόμετρα ανά λίτρο. Άρα θα δημιουργηθούν περισσότερα αποδοτικά ενεργειακά οχήματα με επακόλουθο τη μείωση οικονομικής σπατάλης. Επιπλέον, η καύση λιγότερων καυσίμων θα οδηγήσει σε μείωση των εκπομπών και συνεπώς, μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Στην κατεύθυνση αυτή, τα συστήματα μεταφορών, με νανορευστά μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά.

- *τα νανορευστά στην μικρομηχανική των οργάνων:* Από το 1960, η δημιουργία αποδοτικών μικρογραφιών σε διάφορα συστήματα υπήρξε μια σημαντική εξέλιξη στον τομέα της επιστήμης και της τεχνολογίας. Τα μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) αναπτύσσουν μεγάλη θερμότητα κατά τη λειτουργία. Συμβατικά ψυκτικά δεν λειτουργούν καλά με υψηλής ισχύος MEMS, επειδή δεν έχουν αρκετή ψυκτική ικανότητα. Επιπλέον, ακόμη και όταν μεγάλου μεγέθους στερεά σωματίδια προστέθηκαν σε αυτά τα ψυκτικά μέσα για την ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας τους, δεν μπορούσαν να εφαρμοστούν στην πράξη αυτά τα συστήματα ψύξης, επειδή τα μόρια ήταν πολύ μεγάλα για την ομαλή ροή στα εξαιρετικά στενά κανάλια ψύξης που υπάρχουν στα MEMS. Δεδομένου ότι το νανορευστό πρέπει να μπορεί να ρεύσει στο σύστημα μικροαγωγών χωρίς απόφραξη, θα είναι κατάλληλο ψυκτικό μέσο. Θα μπορούσε να ενισχυθεί η ψύξη των MEMS σε ακραίες συνθήκες ροής θερμότητας.
- *τα νανορευστά στα συστήματα θέρμανσης, αερισμού και κλιματισμού (HVAC):* θα μπορούσαν να βελτιώσουν τη μεταφορά θερμότητας σύμφωνα με τις ικανότητες των υπάρχουσών βιομηχανικών HVAC και συστημάτων ψύξης. Πολλές καινοτόμες ιδέες είναι προς εφαρμογή, μια από αυτές είναι να γίνεται άντληση ψυκτικού υγρού από ένα σημείο όπου η ψυκτική μονάδα στεγάζεται

σε άλλη θέση. Έτσι η τεχνολογία των νανορευστών θα μπορούσε να καταστήσει εφικτή τη διαδικασία για πιο αποδοτικές ενεργειακά και οικονομικά αποτελεσματικές εκσυγχρονίσεις.

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια στα υγρά του σώματος (biofluids) μπορεί να χρησιμοποιούνται ως οχήματα χορήγησης φαρμάκων ή ακτινοβολίας, παρέχοντας νέες τεχνικές θεραπείας του καρκίνου. Λόγω των ιδιοτήτων της επιφανειάς τους, τα νανοσωματίδια προσδένονται με μεγαλύτερη συνάφεια στα καρκινικά κύτταρα από ότι στα φυσιολογικά κύτταρα. Έτσι, τα μαγνητικά νανοσωματίδια που διεγείρονται από ένα AC μαγνητικό πεδίο είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για τη θεραπεία του καρκίνου. Η συνδυασμένη επίδραση της ακτινοβολίας και της υπερθερμίας οφείλεται στη θερμότητα κατά τη διαδικασία επιδιόρθωσης αμέσως μετά τις βλάβες στο DNA που προκαλεί η ακτινοβόληση. Ως εκ τούτου, στο μέλλον τα νανορευστά μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως προηγμένη μέθοδος χορήγησης φαρμάκων.

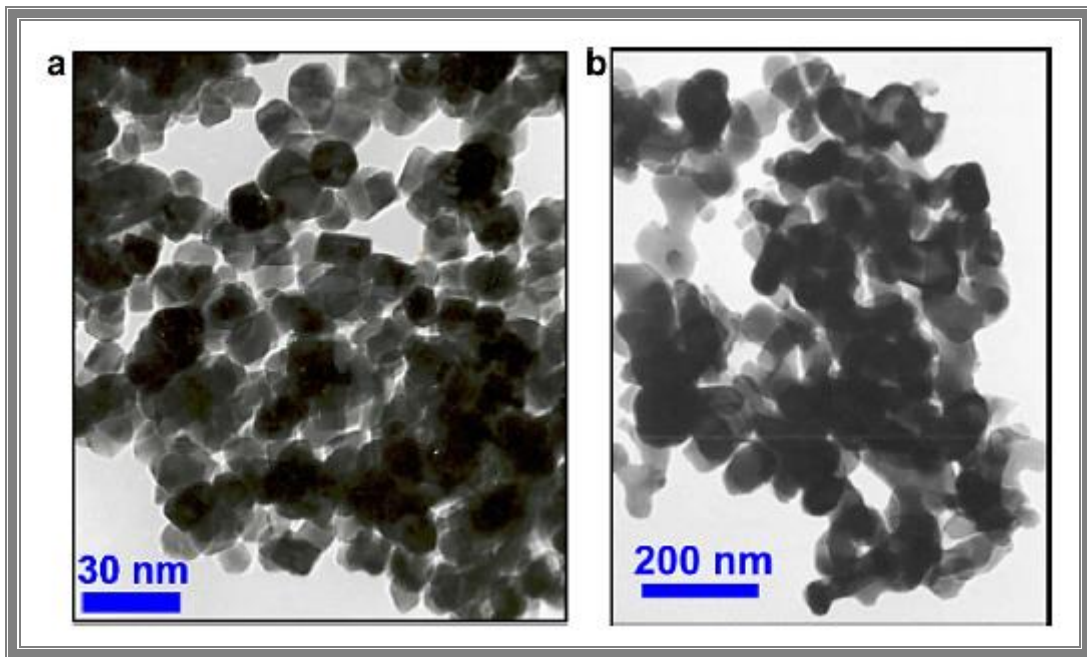
#### **2.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Η παρασκευή των νανορευστών είναι το σημείο κλειδί στη χρήση νανοσωματιδίων για τη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας. Δύο είδη έχουν εφαρμοσθεί, ένα που πραγματοποιείται σε ένα στάδιο και ένα σε δύο.

Η προετοιμασία των νανορευστών είναι το πρώτο βασικό βήμα για τη διερεύνηση της απόδοσης της μεταφοράς θερμότητας των νανορευστών. Ένα νανορευστό δεν είναι ένα απλό μίγμα υγρών και στερεών νανοσωματιδίων. Η ανάπτυξη των τεχνικών για την καλή διασπορά νανοσωματιδίων σε υγρά ή η απευθείας παραγωγή σταθερών νανορευστών είναι ζωτικής σημασίας. Τα νανορευστά παράγονται με τη διασπορά σε νανομετρική μεγέθους τάξη των στερεών σωματιδίων σε υγρά όπως νερό, αιθυλενογλυκόλη, ή ελαιώδη. Οι σύγχρονες τεχνολογίες κατασκευής παρέχουν μεγάλες ευκαιρίες για την επεξεργασία υλικών σε νανομετρική κλίμακα. Τα νανοδομημένα υλικών εμφανίζουν νέες ή βελτιωμένες ιδιότητες, οι οποίες δεν παρουσιάζονται στα υπόλοιπα στερεά. Υπάρχουν κυρίως δύο τεχνικές για τη σύνθεση νανορευστών, η διαδικασία σε δύο στάδια και οι άμεσες τεχνικές εξάτμισης ή σε ένα στάδιο διαδικασία [2-3].

Κατά τη διαδικασία σε δύο στάδια, τα ξηρά νανοσωματίδια είναι τα πρώτα που παράγονται με τη μέθοδο συμπύκνωσης του φυσικού αερίου και διασπείρονται σε ρευστό. Το σχήμα 2.4.1. δείχνει ηλεκτρονιομικροφωτογραφίες-TEM εικόνες σε

διάφορους τύπους εμπορικών νανοσωματιδίων (Νανοδομικά και άμορφα υλικά, Inc, USA). Η μέθοδος αυτή όμως μπορεί να καταλήγει σε μεγάλο βαθμό συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων. Έτσι, οι κατάλληλες τεχνικές διασποράς και το μικρό κλάσμα όγκου νανοσωματιδίων είναι σημαντικές για την παραγωγή σταθερότερων νανορευστών από αυτά που μας δίνει η ανωτέρω τεχνική. Ένα πλεονέκτημα της διαδικασίας των δύο βημάτων όσον αφορά την ενδεχόμενη εμπορική εκμετάλλευση των νανορευστών είναι ότι η τεχνική αδρανούς συμπύκνωσης του μπορεί να παράγει μεγάλες ποσότητες νανουλικών σε μορφή σκόνης (Πούδρας-Powders).



Σχήμα 2.4.1.

Η άμεση τεχνική εξάτμισης συνθέτει τα νανοσωματίδια και τα διασκορπίζει σε ένα ρευστό σε ένα μόνο βήμα. Όπως συμβαίνει και με την αδρανή τεχνική συμπύκνωσης του αερίου, η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την εξάτμιση του αρχικού υλικού υπό συνθήκες κενού. Ένα πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι η συσσωμάτωση νανοσωματιδίων είναι η ελάχιστη δυνατή. Τα μειονεκτήματα είναι ότι το υγρό πρέπει να έχει μια πολύ χαμηλή τάση ατμού και ότι μπορεί να παράγει πολύ περιορισμένες ποσότητες νανορευστών. Προς το παρόν, οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν την δύο σταδίων διαδικασία για την παραγωγή νανορευστών με το διασκορπισμό των εμπορικών ή αυτοπαραγόμενων νανοσωματιδίων σε ένα υγρό. Η βελτιστοποίηση στις θερμικές ιδιότητες των νανορευστών απαιτεί σταθερότητα στα

νανορευστά, η οποία μπορεί να εξασφαλιστεί με τον ορθό τρόπο σύνθεσης και των διαδικασιών διασποράς.

Επιπρόσθετα στη βιβλιογραφία αναφέρονται στη μέθοδο του ενός σταδίου, μόνο χαμηλής πίεσης εξάτμισης ρευστά είναι συμβατά. Ο Eastman et al. χρησιμοποίησαν μια ενός σταδίου φυσική μέθοδο για προετοιμασία νανορευστών, στην οποία ο εξατμισμένος Cu συμπυκνώθηκε απευθείας σε νανοσωματίδια μέσω επαφής με αιθυλενογλυκόλη. Σε άλλη δημοσίευση ο Liu et al. [25] παρασκεύασε νανορευστά που περιέχουν νανοσωματίδια χαλκού στο νερό για πρώτη φορά. Ο Lo et al. [26-27] προετοίμασαν διοξείδιο του χαλκού σε νανοσωματίδια μέσω της μεθόδου γνωστής ως SANSS. Η τελευταία διευκόλυνε στην αποφυγή των συσσωματώσεων και στην ομοιογενή κατανομή των σωματιδίων που διασπείρονται σε απιονισμένο εναιώρημα ύδατος. Ο Zu [28] παρουσίασε μια πρωτότυπη χημική μέθοδο μειώνοντας το  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  με  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  σε αιθυλενογλυκόλη μέσω ακτινοβόλησης μικροκυμάτων και έγινε συλλογή μη συσσωματωμένου, κεκαθαμένου και σταθερού εναιωρήματος χαλκού.

Η μέθοδος δύο βημάτων προετοιμασίας νανορευστών είναι μια διαδικασία που διαλύει τα νανοσωματίδια σε βασικά υγρά. Τα νανοσωματίδια, οι νανοίνες ή οι νανωσλήνες χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο και παράγονται ως ξηρή σκόνη από αέριο - συμπύκνωση, από χημική εναπόθεση ατμού, μηχανική κραμάτων ή άλλες κατάλληλες τεχνικές, και η σκόνη μεγέθους νανομέτρου διασπείρεται σε ρευστό σε ένα δεύτερο στάδιο της επεξεργασίας. Αυτή η βήμα προς βήμα μέθοδος απομονώνει την προετοιμασία των νανορευστών από την προετοιμασία της νανοσωματιδίων. Ως αποτέλεσμα η συσσωμάτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο στάδια, ιδίως στη διαδικασία της αποξήρανσης, αποθήκευσης και μεταφοράς των νανοσωματιδίων. Το σύστημα που παράγεται έχει όχι μόνο ως αποτέλεσμα τη διευθέτηση και την παρεμπόδιση της συσσωμάτωσης, αλλά και μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Απλές τεχνικές, όπως ανάδευση με υπέρηχους ή προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών για τα υγρά χρησιμοποιούνται συχνά για την ελαχιστοποίηση της συνένωσης των σωματιδίων και βελτίωση της διασποράς. Δεδομένου ότι οι ουσίες και οι τεχνικές έχουν φτάσει μέχρι τη βιομηχανική παραγωγή από πολλές εταιρείες, υπάρχουν αρκετά οικονομικά πλεονεκτήματα, με τη χρήση δύο βημάτων για τη σύνθεση νανορευστών και μεθόδων που βασίζονται στη χρήση των

εν λόγω nanopowders. Αλλά ένα σημαντικό πρόβλημα που πρέπει να επιλυθεί είναι η σταθεροποίηση της προετοιμασίας του εναιωρήματος.

Ο Hong [29-30] προετοίμασε νανορευστά σιδήρου χρησιμοποιώντας σκόνη νανοκρυστάλλων σε αιθυλενογλυκόλη σε διαδικασία δυο βημάτων. Για την αποφυγή συσσωματώσεων χρησιμοποιήθηκε η τεχνολογία των υπερήχων. Ο Xuan [31-33] χρησιμοποίησε για τον ίδιο σκοπό και υπερηχητικά κύματα καθώς και επιφανειοδραστικό παράγοντα. Ο Xie [34] χρησιμοποίησε υπερήχους και μαγνητικές δυνάμεις για να αποφευχθούν οι συσσωματώσεις.

## **2.5. ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Το κυριότερο χαρακτηριστικό των νανορευστών που έχει προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον, είναι η αυξημένη θερμική αγωγιμότητα που εμφανίζουν σε σύγκριση με το φέρον ρευστό. Τα νανορευστά με οξειδία μετάλλων ήταν από τα πρώτα που μελετήθηκαν παρουσιάζοντας σημαντική αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα για συγκεντρώσεις περίπου 1-5% κ.ο. Ο Lee et al. [139] μέτρησαν 20% αύξηση της τιμής της για 4% κ.ο. CuO σε αιθυλενογλυκόλη, 12% για αντίστοιχη συγκέντρωση σε νερό και 8% για 3% κ.ο. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε νερό.

Για ένα νανορευστό αντίστοιχο με το τελευταίο ο Wang et al. [6] αναφέρουν 12% αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Σημαντικότερη ενίσχυση φαίνεται να παρουσιάζουν τα νανορευστά με μεταλλικά σωματίδια. Για παράδειγμα, ο Eastman et al. [4] καταγράφουν 40% ενίσχυση με 3% κ.ο. συγκέντρωση σωματιδίων χαλκού της τάξης των 10nm, ενώ ο Patel et al. [55] αναφέρουν 5% αύξηση για υδατικό νανορευστό με σωματίδια χρυσού σε συγκέντρωση μόλις 0.0026% κ.ο. Η μεγαλύτερη ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας, ωστόσο, παρατηρήθηκε για νανορευστά με νανοσωλήνες άνθρακα.

Ο Choi et al. [52] μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (με λόγο μήκους προς διάμετρο περίπου 2000) αιωρημένων σε λάδι μηχανής και κατέγραψαν 150% αύξηση σε σχέση με το φέρον ρευστό για συγκέντρωση 1% κ.ο., ενώ ο Xie et al. [122] μελετώντας αντίστοιχους νανοσωλήνες σε νερό, αιθυλενογλυκόλη και δεκάνιο αναφέρουν μέγιστη αύξηση θερμικής αγωγιμότητας κατά 20% για συγκέντρωση 1% κ.ο.

Ο Assael et al. (2006) μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα υδατικών νανορευστών με νανοσωλήνες άνθρακα και βρήκαν ότι η ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας ως

προς του νερού μπορεί να κυμαίνεται από 20-40% για συγκέντρωση νανοσωλήνων 0.6%, ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση τοθ επιφανειοδραστικού που χρησιμοποιείται. Η ανασκόπηση της διαθέσιμης βιβλιογραφίας δείχνει ότι η ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας εξαρτάται από το μέγεθος, το σχήμα και τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, καθώς και από τον τύπο των νανοσωματιδίων και του φέροντος ρευστού, ενώ στην περίπτωση των νανοσωλήνων σημαντικό ρόλο παίζει και ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρό τους.

Οι ρεολογικές μελέτες των νανορευστών είναι σχετικά περιορισμένες και η ρεολογική συμπεριφορά τους δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί. Για παράδειγμα, οι Das et al. παρατηρούν νευτωνική συμπεριφορά για υδατικά νανορευστά με σωματίδια οξειδίου του αργιλίου,  $Al_2O_3$ , και με συγκέντρωση μέχρι και 4% κ.κ., ενώ ο Pak & Cho μελετώντας παρόμοια αιωρήματα διαπίστωσαν μη νευτωνική συμπεριφορά.

Ο Nguyen et al. μελέτησαν το ιξώδες υδατικών νανορευστών με νανοσωματίδια οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του χαλκού,  $CuO$ , και συμπέραναν ότι το ιξώδες επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος και τη συγκέντρωση των σωματιδίων και τη θερμοκρασία. Αμφισβητούν μάλιστα τη δυνατότητα χρήσης τους σε συσκευές εναλλαγής θερμότητας, εφόσον μετά από διαδοχική θέρμανση και ψύξη του ρευστού παρατηρείται φαινόμενο υστέρησης στο ιξώδες, το οποίο θα επηρεάζει σημαντικά όλο το πεδίο ροής και συνεπώς και τη μεταφορά θερμότητας.

Η ειδική θερμότητα των νανορευστών φαίνεται να είναι μικρότερη σε σύγκριση με του φέροντος ρευστού, ωστόσο οι σχετικές πειραματικές μελέτες είναι ελάχιστες στη βιβλιογραφία. Για τη χρήση σε υπολογισμούς εκτιμάται συνήθως η τιμή της από διαθέσιμες εξισώσεις για διφασικά μίγματα, η ακρίβεια των οποίων δεν είναι επιβεναιωμένη για την περίπτωση των νανορευστών.

Πρόσφατα, ο Zhou & Ni μέτρησαν την ειδική θερμότητα νανορευστών με σωματίδια  $Al_2O_3$  και αναφέρουν ότι η τιμή της μειώνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των σωματιδίων και δε συμφωνεί με τα αποτελέσματα της εξίσωσης απλής ανάμιξης εκφρασμένης κατά όγκο, η οποία χρησιμοποιείται συχνά για την πρόβλεψή της, αλλά η κατά μάζα έκφρασή της δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα.

## **2.6. ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Τα νανορευστά δεν είναι ένα απλό μίγμα υγρών και στερεών σωματιδίων. Τα νανοσωματίδια τείνουν να συνδέονται χάρη στη μεγάλη επιφάνεια δραστηριότητάς τους και τα δημιουργούμενα συσσωματώματα μειώνουν τη θερμική αγωγιμότητα.

Η πιο απλή και αξιόπιστη μέθοδος για την εκτίμηση της σταθερότητας είναι αυτή της καθίζησης. Οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των διάφορων μεγεθών των σωματιδίων και ο χρόνος που καθιζάνουν λαμβάνεται με ειδική συσκευή. Τα νανορευστά θεωρούνται σταθερά όταν η συγκέντρωση των υπερκείμενων σωματιδίων παραμένει συνεχής και αμετάβλητη. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτείται μεγάλος χρόνος παρατήρησης για να ολοκληρωθεί η καθίζηση. Ο Hwang [35-36] χρησιμοποίησε φασματοφωτόμετρο για τη μελέτη της σταθερότητας μετρώντας έτσι την απορρόφηση των νανορευστών, καθώς υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ συγκέντρωσης του υπερκείμενου υγρού από το ίζημα και της απορρόφησης των αιωρούμενων σωματιδίων. Ο Li [37] μελέτησε τη συμπεριφορά διασποράς νανοσωματιδίων χαλκού σε νερό σε διαφορετικές τιμές pH.

Ο Peng et al. [38] μελέτησαν τους παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα, οι σπουδαιότεροι από τους οποίους είναι το ιζώδες, ο βαθμός διασποράς η συγκέντρωση και το pH του βασικού υγρού. Ο Wang [39-40] κατέληξε στο συμπέρασμα πως επίσης σημαντική είναι η είναι η διάμετρος του σωματιδίου. Ο Li [37] στη μελέτη του σε εναιωρήματα χαλκού/νερού ανακάλυψε πως μέγιστη σταθερότητα επιτυγχάνεται με την προσθήκη διαλύτη σε pH 9.5. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ως διαλυτικό άλας και ολεικό οξύ σε εναιωρήματα Cu / oil και Cu / H<sub>2</sub>O αντίστοιχα. Ο Yu [41] χρησιμοποίησε πολυμερισμένο πλάσμα για να τροποποιήσει την επιφάνεια των σωματιδίων σε σχήμα διαμαντιού. Μέσω αυτού διαμορφώθηκε μικρότερη γωνία επαφής με τα μόρια του νερού, δηλαδή μεγαλύτερη συνάφεια με τα μόρια νερού. Ο Hong [30] χρησιμοποιώντας υπερηχητικά κύματα στα 700 W και 20KHz βελτίωσε σημαντικά τη διαλυτότητα των σωματιδίων.

Ωστόσο παρόλες τις παραπάνω μεθόδους, έχει καταγραφεί σταθερότητα διάρκειας μόνο μερικών ημερών έως ένα μήνα, και δεν έχει αναπτυχθεί έως τώρα κοινή μέθοδος σύγκρισης μεταξύ των διάφορων μελετών.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας έχουν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος transient hot wire (THW) [26, 29, 30, 31, 42, 43], η ταλάντωση θερμοκρασίας και η μέθοδος παράλληλης πλάκας (steady state parallel plate) σταθερής κατάστασης. Η THW μετρά την απόκριση θερμοκρασίας ως προς τον χρόνο ενός καλωδίου όταν διέρχεται έναν παλμό ηλεκτρικού ρεύματος. Με τη χρήση του νόμου Fourier και της θερμοκρασίας που λαμβάνουμε μπορούμε να υπολογίσουμε την αγωγιμότητα. Για την αποφυγή της επιρροής του στατικού ηλεκτρικού φορτίου και της αγωγιμότητας των σωματιδίων το καλώδιο καλύπτεται με οξείδιο του αργιλίου.

#### **3.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΤΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Από την εισαγωγή της μεθόδου του παροδικού θερμού σύρματος (transient hot wire, THW), που είχε προταθεί από τους Stalhane και Pyk (and McLaughlin Horrocks [44]) το 1931 για τη μέτρηση της απόλυτης θερμικής αγωγιμότητας σκόνης, πολλοί ερευνητές έχουν τροποποιήσει τη μέθοδο για να καταστεί πιο ακριβής. Με την ανάπτυξη των σύγχρονων ηλεκτρονικών οργάνων και τη χρήση μιας κατάλληλης θεωρητικής βάσης, η παρούσα μέθοδος έχει εξελιχθεί σε μια ακριβή προσέγγιση για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας ρευστών. Έχουν γίνει απόπειρες από αρκετούς ερευνητές για την επέκταση της μεθόδου για τη μέτρηση της THW στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαφόρων μέσων. Οι Nagasaka και Nagashima [45] με θερμικές μετρήσεις αγωγιμότητας των ηλεκτρικά αγώγιμων υγρών εξέτασαν την επίδραση της ηλεκτρικής ισχύος μονωτικού στρώματος στη μεταφορά θερμότητας και βρέθηκε ασήμαντη αρνητική επίδραση του στρώματος μόνωσης.

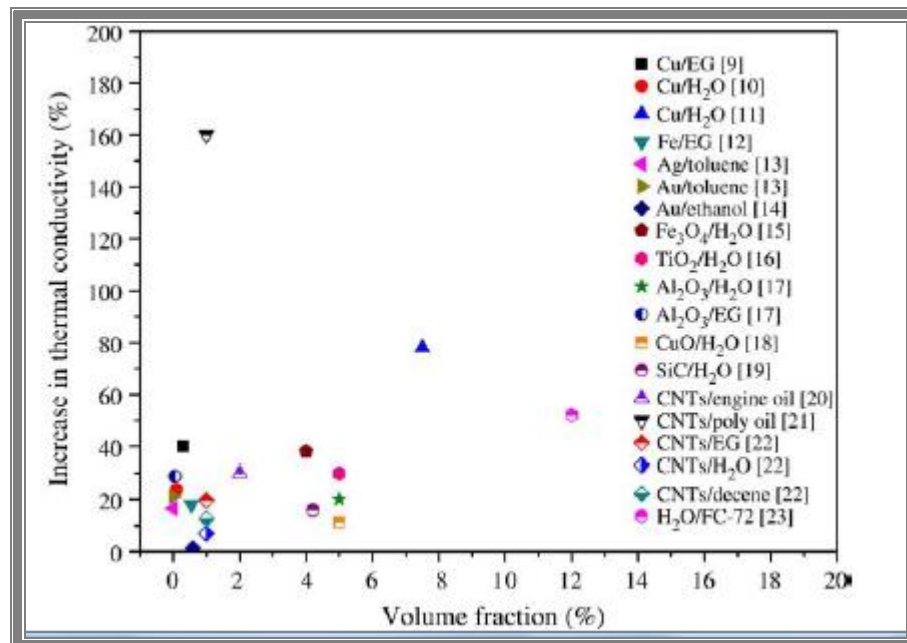
Αν και πολλές μελέτες αναφέρονται στη χρήση της SteadyState τεχνικής [6,46], στην τεχνική ταλάντωσης θερμοκρασίας [8], και τη μέθοδο 3ω-wire [47] για τον προσδιορισμό της πραγματικής θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών, οι τεχνικές αυτές δεν είναι τόσο ακριβείς όσο η μέθοδος THW. Η τεχνική ταλάντωσης

θερμοκρασίας μετρά τη θερμική διάχυση και αντλεί τη θερμική αγωγιμότητα από αυτή τη μέτρηση και την ογκομετρική ειδική θερμότητα του δείγματος. Παρόμοια με την THW η 3w-wire μέθοδος χρησιμοποιεί ένα μεταλλικό σύρμα εμποτισμένο σε ένα υγρό. Ένα ημιτονοειδές κύμα με συχνότητα  $\omega$  περνάει μέσα από το μεταλλικό σύρμα και δημιουργεί ένα κύμα θερμότητας στη συχνότητα  $2\omega$ , η οποία προκύπτει από το στοιχείο τάσεως σε  $3\omega$  συχνότητα. Η μέθοδος 3w-wire μπορεί να είναι κατάλληλη για μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας που εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η μέθοδος THW έχει αποδειχθεί ότι είναι μια από τις πιο ακριβείς τεχνικές προσδιορισμού της θερμικής αγωγιμότητας ενός ρευστού [44-45]. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου έγκειται στην εξάλειψη της επίδρασης των φυσικών παραγόντων στην μεταφορά θερμότητας. Επιπλέον, αυτή η μέθοδος είναι πολύ γρήγορη σε σύγκριση με άλλες τεχνικές. Και ο σχεδιασμός της μεθόδου είναι πιο απλός από άλλες τεχνικές.

Η θερμική αγωγιμότητα εξαρτάται από το μέγεθος, τη θερμική αγωγιμότητα των σωματιδίων, το ιξώδες και την αγωγιμότητα των ρευστών καθώς και από τα μόρια υγρού γύρω από τα σωματίδια.

Στο παρακάτω σχήμα 3.2.1. παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα σε γνωστά νανοσωματίδια:



Σχήμα 3.2.1.

### **3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

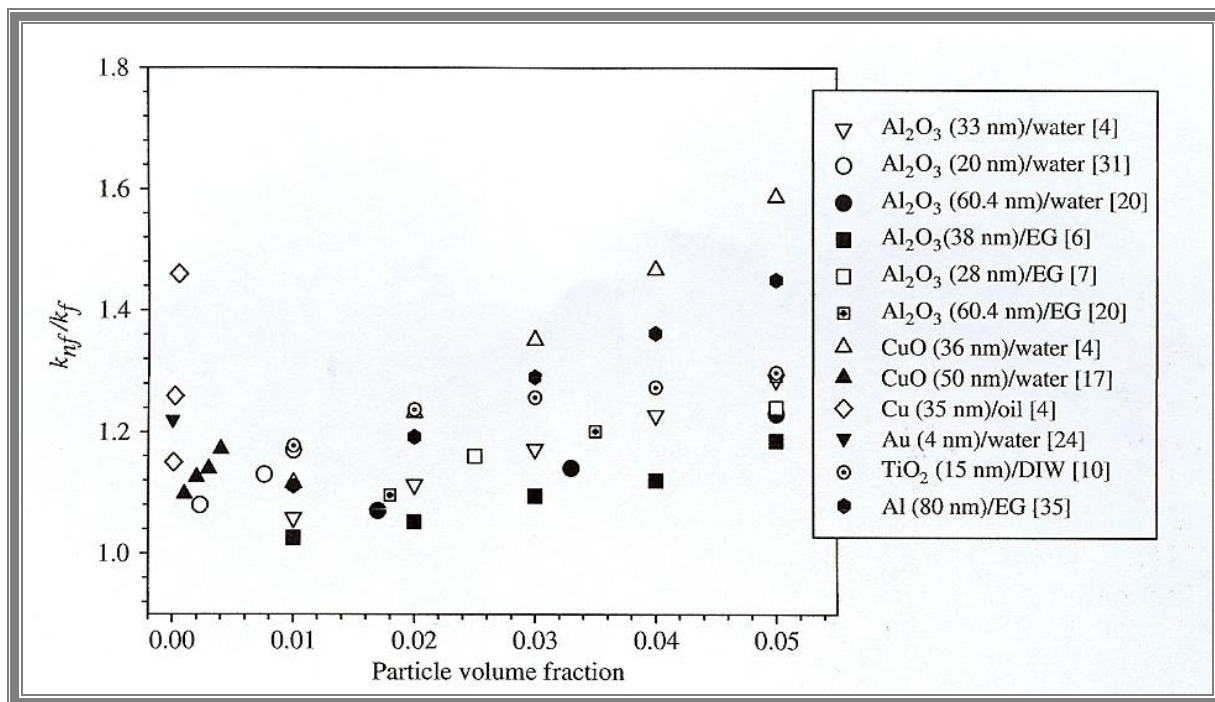
Η φύση των νανοσωματιδίων μπορούν να αλλάξουν τις ιδιότητες των ρευστών και οι ερευνητές κυρίως επικεντρώνονται στην επίδρασή τους εξαιτίας του κλάσματος όγκου που διαθέτουν, στην αγωγιμότητά τους, στη μορφολογία τους και στην κίνηση Brown. Οι πιο πολλοί μελετητές διαπίστωσαν πως η αγωγιμότητα αυξάνεται μη γραμμικά με την παράλληλη αύξηση του κλάσματος όγκου. Ο Choi [48] παράγαγε ελαιώδη νανορευστά εμπεριέχοντα ανθρακικούς νανοσωλήνες και μετρώντας τη θερμική αγωγιμότητα ανακάλυψε αύξησή της μεγαλύτερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη. Η εξήγηση που δόθηκε σε αυτό ήταν η φύση της μεταφοράς θερμότητας μέσω των νανοσωλήνων και η οργανωμένη δομή της αλληλεπίδρασης μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης, ενώ η μη γραμμική αύξηση αποδόθηκε στο σχήμα και το μέγεθος των νανοσωλήνων. Ωστόσο σε αντίστοιχα πειράματα με  $Al_2O_3$  / toluene CNT /  $H_2O$  βρέθηκε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Στη συνέχεια αποδείχθηκε πως ανεξάρτητα από τα βασικά ρευστά που χρησιμοποιούνται, η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας στα εναιωρήματα με CNT ήταν πολύ υψηλότερη από αυτή των νανοσωματιδίων από οξείδια με το ίδιο κλάσμα όγκου, εξαιτίας της διαφορετικής μορφής των νανοσωλήνων (CNT). Επίσης ενώ ο κρυσταλλος του  $Fe_3O_4$  έχει μικρότερη θερμική αγωγιμότητα από το  $Al_2O_3$  και το  $CuO$  σε κρυστάλλους, το  $Fe_3O_4$  /  $H_2O$  νανορευστό είχε υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα, γεγονός που αποδόθηκε στο σύμπλεγμα και την ευθυγράμμιση που σχημάτισαν τα νανοσωματίδια. Επομένως, η μορφολογία των νανοσωματιδίων (ειδική περιοχή επιφανείας, Specific Surface Area, SSA), το σχήμα και το μέγεθός τους επηρεάζουν σημαντικά την αγωγιμότητα. Ο Xie [34] παρατήρησε πως για τα εναιωρήματα με τα ίδια βασικά ρευστά η αγωγιμότητα αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας, έτσι απαιτείται μια ιδανική τιμή της SSA για τη βελτίωση της αγωγιμότητας.

Όσον αφορά το σχήμα κατέληξαν οι ερευνητές [49-50] πως επιτυγχάνεται μεγάλη βελτίωση όταν αποκλίνουν τα σωματίδια από το σφαιρικό σχήμα. Ο Yang [51] συμπλήρωσε με τη μελέτη του σε νανοραβδιά πως βασικότατος παράγοντας είναι ο λόγος του μεγάλου προς τον μικρό άξονα του σωματιδίου. Για τα σφαιρικά σωματίδια το λόγο έχει η κίνηση Brown, ενώ για τα υπόλοιπα κύριος παράγοντας είναι ο μηχανισμός μετάδοσης της θερμότητας.

### 3.2.1. Επίδραση του κλάσματος όγκου και του μεγέθους του σωματιδίου

Συμπερασματικά στη διάρκεια των τελευταίων ετών, πολλές πειραματικές έρευνες σχετικά με την θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών έχουν αναφερθεί. Έτσι μπορεί κάποιος να συμπεράνει ότι η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών εξαρτάται από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις, τα υλικά και τα μεγέθη των νανοσωματιδίων που είναι διασκορπισμένα σε διάφορα βασικά ρευστά. Τα πειραματικά και τα δημοσιευμένα αποτελέσματα σχετικά με την θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών σε θερμοκρασία δωματίου συνοψίζονται στο Σχήμα 3.2.3.

Επιπλέον τα αποτελέσματα της πραγματικής θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των νανοσωματιδίων από διάφορες ερευνητικές ομάδες φαίνεται στο σχήμα 3.2.2. Μπορεί να διαπιστωθεί ότι, ακόμη και για τα ίδια νανορευστά, διαφορετικές ερευνητικές ομάδες δημοσίευσαν διαφορετικές μετρήσεις.



Σχήμα 3.3.2.

Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων για τη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών

| Researchers               | Nanofluids [particle (size in nm)/base fluid]  | Measurement technique                           | Observed significant enhancement of thermal conductivity ( <i>k</i> ) with particle volume percentage       |
|---------------------------|--|---|---|
| Eastman et al. [4]        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (33)/water<br>CuO (36)/water                              | THW method                                      | 29% for 5 vol%<br>60% for 5 vol%  |
| Lee et al. [6]            | Cu (35)/oil<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (38)/water/EG                              | THW method                                      | 44% for 0.052 vol%<br>CuO/EG: 22% for 4 vol%  |
| Wang et al. [7]           | CuO (23.6)/water/EG<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (28)/water/EG                      | Steady-state method                             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /EG: 18% for 5 vol%<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /water: 12% for 3 vol% |
| Xuan and Li [8]           | CuO (23)/water/EG  | THW method                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /EG: 26% for 5 vol%  |
| Choi et al. [19]          | Cu (100)/water/TO  | THW method                                      | Cu/water: 54% for 5 vol%  |
| Eastman et al. [5]        | MWCNT (25 nm × 50 μm)/oil<br>Cu (<10)/EG   | THW method                                      | 160% for 1 vol%<br>40% for 0.3 vol%   |
| Xie et al. [20]           | CuO (35)/EG  | THW method                                      | 22% for 4 vol%  |
| Wang et al. [21]          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60.4)/water/EG<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (29)/EG | THW method                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /EG: 30% for 5 vol%  |
| Wang et al. [17]          | TiO <sub>2</sub> (40)/EG   | Steady-state parallel plate method              | 18% for 4 vol%  |
| Xuan and Li [22]          | CuO (50)/DIW   | Quasi-steady state                              | 13% for 5 vol%  |
| Patel et al. [23]         | Cu (10)/water  | THW method                                      | 17% for 0.4 vol%  |
| Kumar et al. [24]         | Au (10–20)/toluene/water   | THW method                                      | 70% for 3 vol%  |
| Murshed et al. [10]       | Au (4)/water/toluene<br>TiO <sub>2</sub> (15)/DIW  | THW method                                      | Au/toluene: 5.5% for 0.008 vol% at 30 °C<br>Au/water: 20% for 0.00013 vol% at 30 °C                         |
| Hong et al. [11]          | TiO <sub>2</sub> (10 × 40)/DIW   | THW method                                      | 30% for 5 vol%  |
| Kwak and Kim [25]         | Fe (10)/EG<br>CuO (12)/EG  | THW method                                      | 33% for 5 vol%<br>18% for 0.55 vol%   |
| Li and Peterson [12]      | CuO (29)/water   | Steady-state method                             | 6% for 1 vol%   |
| Zhu et al. [26]           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (36)/water  | Steady-state method                             | 52% for 6 vol% at 34 °C   |
| Hwang et al. [27]         | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (10)/water  | THW method                                      | 30% for 10 vol% at 34 °C  |
| Xuan et al. [28]          | CuO (35.4)/water/EG  | THW method                                      | 38% for 4 vol%  |
| Murshed et al. [29]       | Cu (35.4)/water  | THW method                                      | CuO/EG: 9% for 1 vol%   |
| Liu et al. [30]           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)/DIW  | THW method                                      | 24% for 2 vol%  |
| Krishnamurthy et al. [31] | CuO (29)/EG<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20)/water                                 | THW method                                      | 24% for 5 vol%  |
| Wen and Ding [32]         | TiO <sub>2</sub> (34)/water  | Unspecified                                     | 23% for 5 vol%  |
| Putnam et al. [33]        | Au (4)/ethanol   | THW method                                      | 16% for 1 vol%  |
| Kang et al. [34]          | Diamond (30–40)/EG<br>Ag (8–15)/water  | THW method                                      | 6% for 0.66 vol%  |
| Murshed et al. [35]       | TiO <sub>2</sub> (15)/EG<br>Al (80)/EG   | Optical beam deflection technique<br>THW method | 1.3% ± 0.8% for 0.018 vol%  |
|                           |  | THW method                                      | 75% for 1.32 vol%<br>11% for 0.4 vol%<br>18% for 5 vol%<br>45% for 5 vol%                                   |

Σχήμα 3.2.3.

Από τα αναφερόμενα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.2. και στο Σχήμα. 3.2.3., είναι σαφές ότι τα νανορευστά εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από τα βασικά ρευστά τους ακόμα και όταν οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων νανοσωματιδίων είναι πολύ χαμηλές και αυξάνεται σημαντικά με

το κλάσμα όγκου νανοσωματιδίων. Πολλές αντιπροσωπευτικές μελέτες για τη θερμική αγωγιμότητα αναλύονται παρακάτω.

Τα πρώτα αποτελέσματα σχετικά με την ενίσχυση της αποτελεσματικής θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών αναφέρθηκαν από τον Eastman et al. [3]. Με την διασπορά  $Al_2O_3$  και νανοσωματιδίων  $CuO$  στο  $H_2O$ , η αναφερόμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας ήταν 29% και 60%, για νανοσωματιδία αντίστοιχα ογκομετρική συγκέντρωσης του 5%. Παραδόξως, στην περίπτωση του  $Cu$  με βάση το πετρέλαιο, η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε κατά περίπου 44% από το διασκορπισμό μόλις 0,052% κατά όγκο  $Cu$  νανοσωματιδίων. Η ίδια ομάδα [5], αργότερα έδειξε μέτρια αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας για τα ίδια νανοσωματιδία ( $Al_2O_3$  και  $CuO$ ) διασκορπισμένα στο νερό και σε αιθυλενογλυκόλη. Για παράδειγμα, μια 20% βελτίωση όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα της αιθυλενογλυκόλης παρατηρήθηκε για το 4,0% κατά όγκο των  $CuO$  νανοσωματιδίων. Ο Wang et al. [46], ανέφεραν σημαντική αύξηση 17% σε θερμική αγωγιμότητα για τη συγκέντρωση του 0,4% κατά όγκο των νανοσωματιδίων ( $CuO$ ) σε νερό μεγέθους 50 nm. Πρόσφατα, ο Li και Peterson [11], μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα του ίδιου νανορευστού δηλαδή  $CuO$  (29 nm) /  $H_2O$  και  $Al_2O_3$  (36 nm) /  $H_2O$  με τη χρήση της μεθόδου σταθερής κατάστασης που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως "συσκευή cut-bar". Τα αποτελέσματα ήταν πιο εντυπωσιακά δεδομένου ότι τόσο η παρουσία νανοσωματιδίων  $CuO$  όσον και  $Al_2O_3$  νανοσωματιδίων αύξησαν τη θερμική αγωγιμότητα του νερού κατά 52% και 22%, αντίστοιχα, σε ένα κλάσμα όγκου μόλις 6% στους  $34^{\circ}C$ .

Ο Choi et al. [52], μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα του πετρελαίου σε εναιωρήματα που περιέχουν πολλαπλά τοιχώματα νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNT). Στο 1% ογκομετρικής συγκέντρωσης, η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε κατά 160%. Είναι ενδιαφέρον ότι η αύξηση ως συνάρτηση της συγκέντρωσης νανοσωλήνων είναι μη γραμμική, ακόμη και σε πολύ χαμηλά κλάσματα όγκου. Ο πιθανός λόγος αυτού θεωρείται οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις των θερμικών πεδίων που συνδέονται με διαφορετικές ίνες.

Οι Θερμικές αγωγιμότητες των διαφόρων τύπων νανορευστών πειραματικά έχουν μελετηθεί και από τον Wang et al. [53]. Στη μελέτη, τα νανορευστά παρασκευάστηκαν με εναιώρηση  $CuO$  (33 nm),  $Al_2O_3$  (29 nm) και  $TiO_2$  (40 nm) σε αιθυλενογλυκόλη και οι θερμικές αγωγιμότητές τους μετρήθηκαν από τη μέθοδο

σταθερής κατάστασης παράλληλης πλάκας. Τα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / EG νανορευστά παρουσίασαν 18% αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Αντίθετα, (Xie et al. [54]) παρατηρήθηκε περίπου 30% αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας για νανορευστά με συγκέντρωση  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60,4 nm διάμετρος) νανοσωματίδια 5% κατά όγκο με το ίδιο βασικό ρευστό. Αν και το μέγεθος των σωματιδίων που χρησιμοποιείται από του Xie et al. ήταν διπλάσιο από τα σωματίδια του Wang et al., τα αποτελέσματά τους έδειξαν πολύ μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από αυτή του Wang et al. γι' αυτό το νανορευστό. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικές μεθόδους μέτρησης και ρύθμισης του pH του νανορευστού που χρησιμοποιούνται. Ωστόσο, οι Xie et al. [54] έδειξαν ότι η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και την τιμή του pH.

Ο Patel et al. [55] χρησιμοποιούν χρυσά και αργυρά νανοσωματιδίων για την παρασκευή νανορευστών με βάση το νερό και το toluene. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα Au / toluene ενισχύθηκε κατά 4-7%, για πολύ χαμηλή συγκέντρωση κατά όγκο της τάξης του 0.005-0,011%, ενώ η αύξηση για το Au /  $\text{H}_2\text{O}$  νανορευστό ήταν περίπου 3.2-5% για μικρή συγκέντρωση 0.0013-0,0026%. Ο λόγος για τέτοιου είδους ανωμαλία της θερμικής αγωγιμότητας ήταν το μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων και η υψηλή θερμική αγωγιμότητα των υλικών των σωματιδίων, δηλαδή ο χρυσός και ο αργυρός. Αργότερα, μια μεγαλύτερη αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα του Au (4 nm) με βάση το νερό αναφέρθηκε από την ίδια ομάδα [56]. Και σε εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση της τάξης  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$  των εξαιρετικά λεπτών Au νανοσωματιδίων, η θερμική αγωγιμότητα διαπιστώθηκε αυξημένη κατά 20% σε  $30^\circ\text{C}$ .

Ο Murshed et al. [9], υπολόγισαν τη θερμική αγωγιμότητα  $\text{TiO}_2$  μεγέθους 15 nm και 40 nm σφαιρικών και κυλινδρικών νανοσωματιδίων σε απιονισμένο νερό. Για χαμηλή συγκέντρωση κατά όγκο ( $<1\%$ ), τα αποτελέσματά τους έδειξαν γραμμική αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Ωστόσο, διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση δηλαδή 32% σε θερμική αγωγιμότητα με κλάσμα όγκου 5%. Επιπλέον, τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι κυλινδρικού σχήματος νανοσωματίδια παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τα σφαιρικού σχήματος νανοσωματίδια. Στη συνέχεια, ο Murshed et al. [57,58] και ο Leong et al. [59] παρουσίασαν περισσότερα αποτελέσματα για διάφορους τύπους νανορευστών δηλαδή  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  / EG, και Al / EG για την επικύρωση της συμπεριφοράς της

θερμικής αγωγιμότητας στα μοντέλα τους. Για ένα σωματίδιο με ογκομετρική συγκέντρωση του 5%, η μέγιστη αξιοποίηση της θερμικής αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$  (15 nm) / EG- και Al (80 nm) / EG- με βάση νανορευστό είναι 18% και 45%, αντίστοιχα. Νανορευστά που έχουν ως συστατικό το υψηλότερα θερμικά αγωγιμο νανοσωματίδιο Al εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με τα νανορευστά που έχουν χαμηλότερο θερμικά αγωγιμο νανοσωματίδιο ( $\text{TiO}_2$ ).

Για Fe (10 nm) / EG με βάση νανορευστά, μεγάλη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας αναφέρθηκε από Xong et al. [10]. Επέτυχαν μια αύξηση του 18% με μόλις 0,55% κατά όγκο του Fe νανοσωματιδίων. Παρατήρησαν επίσης ότι η χρήση υπέρηχων έχει σημαντική επίδραση στη θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού. Παρόλα αυτά, η παρατηρούμενη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας για αυτό το νανορευστό ήταν ακόμα υψηλότερη από εκείνη της Cu / EG που λαμβάνονται από τους Eastman et al. [4]. Αυτό δείχνει ότι η εναιώρηση υψηλά αγωγιμων υλικών δεν είναι πάντοτε αποτελεσματική για τη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας.

Με τη χρήση της μεθόδου καθιζήσεως, ο Zhu et al. [60] παρασκεύασαν  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (10 nm) /  $\text{H}_2\text{O}$  και μέτρησαν τη θερμική αγωγιμότητα με τη μέθοδο THW. Αυτοί βρήκαν μια 38% αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας για νανοσωματίδια με όγκο 0,04. Ο Zhu et al. απέδωσαν την ανωμαλία αυτή της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων στην ευθυγράμμισή τους σε ομάδες.

Ο Putnam et al. [61] που πραγματοποίησαν πειράματα για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού Au (4 nm) / αιθανόλη βασισμένα σε μία τεχνική οπτικής παραμόρφωσης δοκού. Για το πρώτο χρονικό διάστημα, τα αποτελέσματά τους δεν έδειξαν ανωμαλίες στην ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών με πολύ χαμηλό κλάσμα όγκου σωματιδίων. Παρατηρήθηκε αύξηση και το μέγιστο τους στη θερμική αγωγιμότητα ήταν  $1,3\% \pm 0,8\%$  για το 0,018% ογκομετρική συγκέντρωση των 4 nm Au σωματιδίων σε αιθανόλη. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε άμεση σύγκρουση με το μη γραμμικό ανωμάλως αυξημένο αποτέλεσμα του Patel et al. [55] για το ίδιο νανορευστό.

Από τη σύγκριση των διάφορων αποτελεσμάτων, διάφορων ερευνητικών ομάδων μετρήσεως θερμικής αγωγιμότητας είναι διαφορετικές για διαφορετικούς τύπους νανορευστών. Η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος, το υλικό των νανοσωματιδίων καθώς και τα βασικά ρευστά. Για παράδειγμα, νανορευστά με μεταλλικά νανοσωματίδια βρέθηκαν να έχουν



μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από νανορευστά με nonmetallic (οξειδίο) νανοσωματίδια. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Επιπλέον, διάφορες μελέτες ανέφεραν ότι τα υψηλής αγωγιμότητας νανοσωματίδια δεν είναι πάντοτε αποτελεσματικά στην ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών [10,62].

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό γιατί συρρικνώνοντάς στη νανοκλίμακα τα νανοσωματίδια όχι μόνο αυξάνει την επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο, αλλά και δημιουργεί μηχανισμούς που σχετίζονται με τη νανοκλίμακα του εναιωρήματος σωματιδίων [24, 63-65]. Η θεωρητική απόδειξη [63-64, 66] δείχνει ότι η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών αυξάνει με την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Ο Chon και Kim [67] πειραματικώς υπολόγισαν τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών με νανοσωματίδια διαφόρων μεγεθών. Έδειξαν πως με νανοσωματίδια 47 nm στο νερό  $Al_2O_3$  πραγματοποιήθηκε μεγαλύτερη αύξηση σε θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με την παρατηρούμενη για νανοσωματίδια  $H_2O_3$  150 nm.

### **3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ**

Η έρευνα πάνω στα βασικά ρευστά είναι περιορισμένη, ωστόσο τα χαρακτηριστικά τους όπως το ιξώδες, η θερμοκρασία και η αγωγιμότητά τους επηρεάζουν σημαντικά την αγωγιμότητα των νανορευστών.

#### **3.3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας ρευστού στη θερμική αγωγιμότητα.**

Η θερμοκρασία του ρευστού μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της αποτελεσματικής θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών. Παρά το γεγονός ότι τα νανορευστά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο πλαίσιο διαφόρων θερμοκρασιών, έχουν γίνει λίγες μελέτες για τη διερεύνηση της θερμοκρασίας σαν επίδραση στην ουσιαστική θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Μια περίληψη των δημοσιευμένων αποτελεσμάτων για την εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των διαφόρων νανορευστών παρέχονται στο Σχήμα 3.3.1.

Ο Das et al. [8] διερεύνησαν πειραματικά την επίδραση της θερμοκρασίας τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών που περιέχουν  $Al_2O_3$  (38,4 nm) και  $CuO$  (28,6 nm) νανοσωματίδια στο νερό. Η τεχνική ταλάντωσης θερμοκρασίας μετρά τη θερμική αγωγιμότητα μέσω μέτρησης της θερμικής διαχυσιμότητας του μέσου

δείγματος. Ανέφεραν δύο έως τέσσερις φορές αύξηση της θερμικής βελτίωσης της αγωγιμότητας για τα εν λόγω νανορευστών πάνω από μια θερμοκρασία από 21-51°C. Επίσης, στα CuO / H<sub>2</sub>O νανορευστά έδειξαν μεγαλύτερη βελτίωση σε σχέση με τη θερμοκρασία από αυτή του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O νανορευστά. Παρ' όλα αυτά, το ανώτατο όριο σφάλματος στις μετρήσεις τους ήταν της τάξεως του 7% στους 50°C. Ο Das et al. πρότειναν ότι η ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία της θερμικής αγωγιμότητας οφείλεται στην κίνηση Brown των νανοσωματιδίων. Χρησιμοποιώντας την τεχνική THW, η ίδια ομάδα [55] πραγματοποίησε πειράματα για τα υδατικά νανορευστά που περιέχουν σωματίδια Au. Τα νανορευστά με σφαιρική μεγέθους 10-20 nm σταθεροποίηση έδειξαν ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας της τάξης του 5-21% σε μια σειρά θερμοκρασίες 30-60°C σε πολύ χαμηλό όγκο συγκέντρωσης της τάξης του 0,00026%. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι χημικές αλληλεπιδράσεις έπαιξαν ρόλο σε αυτή την τάση της μεταφοράς ενέργειας στα νανορευστά.

| Researchers          | Nanofluids [particle (size in nm)/base fluid]                   | Measurement technique             | Observed maximum enhancement of thermal conductivity ( <i>k</i> ) with temperature |
|----------------------|---|-----------------------------------|--|
| Das et al. [9]       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (38.4)/water                     | Temperature oscillation technique | For 4 vol%: 16% at 36 °C and 25% at 51 °C  |
|                      | CuO (28.6)/water  |                                   | For 1 vol%: 22% at 36 °C and 30% at 51 °C  |
| Patel et al. [23]    | Au (10–20)/water  | THW method                        | For 0.00026 vol%: 5–21% at temperature range of 30–60 °C                           |
| Chon and Kihm [41]   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (47)/water                       | THW method                        | 6% at 31 °C and 11% at 51 °C   |
|                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (150)/water                      |                                   | 3% at 31 °C and 8.5% at 51 °C [for 1 vol%]   |
| Li and Peterson [12] | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (36)/water                       | Steady-state method               | For 2 vol%: 7% at 27.5 °C and 23% at 36 °C   |
| Yang and Han [18]    | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> (20 × 170)/FC72/oil             | 3ω-Wire method                    | For Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /FC72 at 0.8 vol%: 8% at 10 °C and 7% at 40 °C |
| Venerus et al. [42]  | Au (22)/water Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30)/petroleum oil | Forced Rayleigh scattering        | No enhancement but slight decrease with the temperature in the range of 25–75 °C   |
| Murshed et al. [35]  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)/EG                          | THW method                        | 1 vol%: 11.4% at 60 °C   |
|                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80)/DIW                         |                                   | 1 vol%: 12.1% at 60 °C   |
|                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (150)/DIW                        |                                   | 1 vol%: 10.3% at 60 °C   |
|                      | Al (80)/EO  |                                   | 3 vol%: 37% at 60 °C   |

Σχήμα 3.3.1.

Με την διασπορά Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> νανοσωματίδια των 47 nm και 150 nm στο νερό, Chon και Kihm [67] μελέτησαν τις εδράσεις των σωματιδίων ως προς το μέγεθος το υγρό βάσης και τη θερμοκρασία στην θερμική αγωγιμότητα νανορευστών. Παρατήρησαν μια μέτρια αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η θερμική αγωγιμότητα του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (47 nm) / H<sub>2</sub>O νανορευστών αυξήθηκε κατά 6-11% όταν η θερμοκρασία του υγρού αυξήθηκε από 31°C έως 51°C. Επίσης έδειξαν την ανάστροφη εξάρτηση του μεγέθους του νανοσωματιδίου από την θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Θεώρησαν την κίνηση Brown των νανοσωματιδίων

ως πιθανό μηχανισμό για την αυξημένη θερμική αγωγιμότητα. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τους Li και Peterson [11] κατέδειξαν μια αιφνιδιαστική αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας νανορευστών με μια μικρή αύξηση της θερμοκρασίας των ρευστών. Για παράδειγμα, τα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (47 nm) /  $\text{H}_2\text{O}$  νανορευστά σε 2% κατά όγκο, η αύξηση της θερμοκρασίας υγρού σε  $36^\circ\text{C}$  είχε ως αποτέλεσμα σε μία αύξηση έως τρεις φορές σε σύγκριση με τη θερμική αγωγιμότητα στους  $27,5^\circ\text{C}$ .

Ο Yang και Han [47], υπολόγισαν τη θερμική αγωγιμότητα σε εναιωρήματα της  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $20 \times 170$  nm) σε νανοραβδία FC72 και σε λάδι (Δεκαεξάνιο ιχνοθετημένο), χρησιμοποιώντας την 3ω-wire μέθοδο. Είναι ενδιαφέρον, ότι παρατηρήθηκε ελαφρά μείωση της θερμικής αγωγιμότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία είναι αντίθετη με την τάση που παρατηρείται σε νανορευστά που περιέχουν σφαιρικά νανοσωματίδια. Η αντίθετη τάση ισχυρίστηκαν ότι οφείλεται κυρίως στην αναλογία των σωματιδίων.

Ο Venerus et al. [68] χρησιμοποίησαν την τεχνική αναγκαστικής σκέδασης Rayleigh για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του Au (22) /  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30) / πετρελαίου στο φάσμα των θερμοκρασιών  $25-75^\circ\text{C}$ . Σε αντίθεση με όλα τα άλλα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν, διαπιστώθηκε ότι η ενίσχυση της θερμικής αγωγιμότητας για τα εν λόγω νανορευστά είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία.

Πολύ πρόσφατα, η επίδραση της θερμοκρασίας στην ενίσχυση της δραστικής θερμικής αγωγιμότητας των διαφόρων νανορευστών ερευνήθηκε από τον Murshed [58] για θερμοκρασίες  $20 - 60^\circ\text{C}$ . Στους  $60^\circ\text{C}$ , η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (80 nm) / με βάση αιθυλαινογλυκόλη αυξάνεται κατά περίπου 9% και 12% (σε σύγκριση με εκείνη του βασικού ρευστού) για νανοσωματίδια ογκομετρικής συγκέντρωσης της τάξης του 0,5% και 1% αντίστοιχα. Η αύξηση των αποτελεσματικών θερμικών αγωγιμοτήτων του Al (80nm) / ΕΟ νανορευστών είναι 20% και 37% για ογκομετρική συγκέντρωση του 1% και 3%, νανοσωματιδίων στο βασικό ρευστό, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματά τους για  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (80 nm) / DIW σε ογκομετρική συγκέντρωση 1% βρέθηκαν να είναι συνεπείς με τα πειραματικά δεδομένα των Das et al. [8] και Chon και Kihm [67], αν και το μέγεθος του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  νανοσωματιδίων τους είναι πολύ μεγαλύτερο. Για του ίδιου μεγέθους (150 nm)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  νανοσωματίδια, τα αποτελέσματα των Murshed et al. για τη θερμική αγωγιμότητα είναι ελαφρώς υψηλότερα από ό,τι εκείνα που αναφέρουν οι Chon και Kihm [67]. Οι

παρατηρούμενες διαφορές θα μπορούσε να οφείλονται στην προσθήκη της επιφανειοδραστικής ουσίας στα νανορευστά και σε διαφορετικές μέθοδοι μέτρησης.

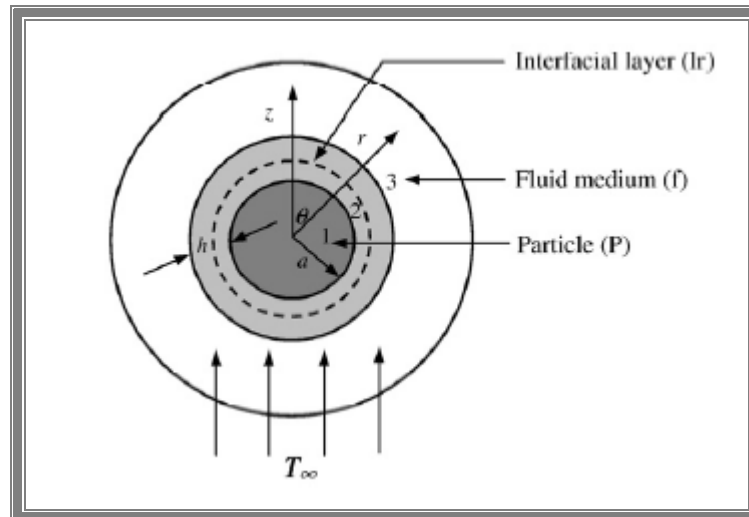
Εκτός από τις μελέτες του Yang και των Han [47] και Veneruset al. [68], όλα τα δημοσιευμένα αποτελέσματα δείχνουν ότι η θερμική αγωγιμότητα αυξάνει σημαντικά με τη θερμοκρασία του βασικού ρευστού. Ωστόσο, υπάρχει σαφής έλλειψη συνοχής μεταξύ των παρουσιαζόμενων αποτελεσμάτων των διαφόρων ερευνητικών ομάδων.

Ο Xie έδειξε πως με την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας των βασικών ρευστών μειώνεται ο λόγος αγωγιμότητας του νανορευστού ως προς το βασικό ρευστό. Το ίδιο αποδείχθηκε με τη χρήση οξειδίου του χαλκού σε αιθυλένιο και σε νερό.

Στη συνέχεια μελετήθηκε από τους Li, Peterson [69] η επίδραση της θερμοκρασίας και του κλάσματος όγκου στη θερμική αγωγιμότητα του εναιωρήματος των νανορευστών CuO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Το υλικό των νανοσωματιδίων, η διάμετρος και η θερμοκρασία παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο και φάνηκε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται γραμμικά και η αγωγιμότητα. Παρόλα αυτά, σε πειράματα με συγκεκριμένου σχήματος σωματίδια και συγκεκριμένα σε νανοραβδιά Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> η αγωγιμότητα μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο Yang et al το απέδωσαν στην κίνηση Brown και στο λόγο των διαστάσεων των χρησιμοποιούμενων νανοσωματιδίων.

### **3.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΥΓΡΗΣ-ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ**

Τα μόρια υγρού κοντά σε μια στερεά επιφάνεια ως γνωστό σχηματίζουν μια πολυστρωματική δομή και παρουσιάζουν καλύτερη διάταξη από έναν απλό όγκο οποιουδήποτε υγρού. Καθώς τα κρυσταλλικά στερεά που έχουν μια σαφή διάταξη σαν υλικά έχουν καλύτερη θερμική μεταφορά από οποιοδήποτε υγρό, είναι αναμενόμενο και η πολυστρωματική μορφή να οδηγήσει σε βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας. Ο Leong et al. πρότειναν το παρακάτω εικονιζόμενο πρότυπο ενός σωματιδίου με μια διεπιφανειακή στρώση (στοιβάδα) μέσα σε ένα ρευστό.



Σχήμα 3.4.1.

Πολλές μελέτες πρότειναν πως αυτή η νανοστοιβάδα λειτουργεί σαν θερμική γέφυρα μεταξύ του στερεού νανοσωματιδίου και ενός όγκου ρευστού βελτιώνοντας έτσι τη θερμική αγωγιμότητα. Υποστηρίχθηκε πως αυτή η διατεταγμένη νανοστοιβάδα έχει τη μεγαλύτερη της επίδραση στην αγωγιμότητα όταν η διάμετρος του νανοσωματιδίου ήταν μικρότερη από 10 nm και τροποποίησαν έτσι το μοντέλο του Maxwell για τη δραστική θερμική αγωγιμότητα των υγρών-στερεών εναιωρημάτων προσθέτοντας και την επίδραση της νανοστοιβάδας. Ο Xie [70] πρότεινε πως με την αύξηση του πάχους της νανοστοιβάδας αυξανόταν και η δραστική θερμική αγωγιμότητα. Ειδικά στα μικρού μεγέθους σωματίδια η επίδραση του μεγέθους του σωματιδίου και του πάχους της νανοστοιβάδας γίνεται πιο εμφανής. Το σημαντικό είναι πως όλα αυτά υπονοούν πως ο χειρισμός της δομής της νανοστοιβάδας θα μπορούσε να αποτελέσει μια αποτελεσματική μέθοδο για την παραγωγή υψηλά αγωγίμων νανορευστών.

### **3.5. ΑΜΦΙΛΕΓΟΜΕΝΑ ΘΕΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Την προηγούμενη δεκαετία πολλοί ερευνητές ανέφεραν τεράστιες αυξήσεις θερμικής αγωγιμότητας με μικρή προσθήκη νανοσωματιδίων, ενώ κάποιοι άλλοι δημοσίευσαν μια κανονική αύξηση βάσει της θεωρίας του αποδοτικού μέσου μέσω φυσικών μοντέλων, γεγονός που έφερε μια διαμάχη μεταξύ των μελετητών.

Ο Evans et al. [71] παρουσίασαν μια ανάλυση κινητικής θεωρίας και εξομειώσεις μοριακής δυναμικής και οδηγήθηκε στο συμπέρασμα πως η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών με καλά διαλυόμενα νανοσωματίδια περιγραφόταν επαρκώς από τη θεωρία του δραστικού μέσου και δεν επηρεαζόταν από την κίνηση Brown και τα υδροδυναμικά της αποτελέσματα. Ο Koblinski και Prasher [72] παρουσίασαν μια σημαντική ανάλυση για τα πειραματικά δεδομένα και βρήκαν ότι η θεωρία αυτή ήταν ικανή να εξηγήσει την πλειοψηφία των αποτελεσμάτων για τα σύνθετα υλικά χωρίς να είναι απαραίτητο να καταφύγουν σε καινοτόμες θεωρίες όπως η κίνηση κατά Brown, η μετάδοση θερμότητας σε κλίμακα νανομέτρου, η στοιβαδοποίηση στην διεπιφάνεια υγρού στερεού ή στην κοντινού πεδίου ακτινοβολήση. Ο Nie [73] πρότεινε πως ήταν αμφισβητήσιμη η θεωρητική του ανάλυση σχετικά με την υψηλή θερμική αγωγιμότητα που ανακάλυψε στα πειράματα του. Τα παραπάνω δείχνουν μια διαφωνία μεταξύ θεωρητικής ανάλυσης και πειραματικών αποτελεσμάτων και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης στο μέλλον.

### **3.6. ΜΕΛΕΤΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Εάν ο προσδιορισμός και η πρόβλεψη της αποτελεσματικής θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού έχουν προσελκύσει πολύ προσοχή τα τελευταία χρόνια, πολύ λίγα πράγματα έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την αποτελεσματική θερμική ικανότητα των νανορευστών, γεγονός το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την εφαρμογή συναγωγή μεταφοράς θερμότητας. Οι Xuan και Roetzel [74] μελέτησαν την αποτελεσματική θερμική διαχυσιμότητα για ρευστά στο πλαίσιο τόσο στρωτής όσο και συνθήκες τυρβώδους ροής. Ωστόσο, ούτε πειραματικό ούτε θεωρητικό αποτέλεσμα για την αποτελεσματική θερμική διαχυσιμότητα των νανορευστών είχε παρασχεθεί στη μελέτη τους.

Ο Murshed et al. [45] μελέτησαν την αποτελεσματική θερμική διάχυση διαφόρων τύπων νανορευστών σε διάφορα ποσοστά όγκου (1-5%), διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), αλουμίνιο οξειδίων ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και αλουμινίου (Al) σε αιθυλενογλυκόλη και το λάδι του κινητήρα. Η ικανότητα θερμικής διάχυσης αυτών των νανορευστών μετρήθηκε απευθείας από μια μέθοδο διπλού θερμού σύρματος και βρέθηκε ότι αυξάνεται με την αύξηση του κλάσματος όγκου των νανοσωματιδίων στα βασικά ρευστά. Για παράδειγμα, για μέγιστο ποσοστό 5% ογκομετρικής συγκέντρωσης του  $\text{TiO}_2$  μεγέθους 15 nm και 40 nm σε αιθυλενογλυκόλη, το ανώτατο όριο προσαύξησης της

αποτελεσματικής θερμικής διαχυσιμότητας παρατηρήθηκε σε ποσοστό 25% και 29% αντίστοιχα. Τα νανορευστά με νανοσωματίδια αλουμινίου σε αιθυλενογλυκόλη και λάδι κινητήρα πετρελαίου παρουσίασαν σημαντική αύξηση της θερμικής ικανότητας διάχυσης. Δηλαδή κατ 'ανώτατο όριο 49% και 36% αντίστοιχα σε σύγκριση με τα βασικά υγρά. Οι επιπτώσεις από το σχήμα των σωματιδίων και του βασικού ρευστού αναφέρονται επίσης στην παραπάνω εργασία.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

## **ΙΞΩΔΕΣ**

### **4.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΙΞΩΔΟΥΣ**

Οι πιο πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη συμπεριφορά της μεταφοράς θερμότητας και τη σταθερότητα των νανορευστών. Υπάρχει η πεποίθηση πως και το ιξώδες είναι εξίσου σημαντικό στα συστήματα μηχανικής καθώς το νανορευστό αναμενόταν να δείξει αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας χωρίς παράλληλη αύξηση της πτώσης πίεσης, κάτι το οποίο σχετίζεται άμεσα με το ιξώδες. Το ιξώδες επηρεάζεται κυρίως από τη συγκέντρωση και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τη θερμοκρασία του νανορευστού κτλ.

Ο Prasher et al. [76] μελέτησαν το ιξώδες νανορευστών που είχαν σαν βάση το αλουμίνιο και έδειξε πως κύριος παράγοντας ήταν το κλάσμα όγκου του νανοσωματιδίου και όχι η διάμετρος του ή η θερμοκρασία. Ο Li [77] έκανε τις μετρήσεις του σε εναιωρήματα οξειδίου του χαλκού χρησιμοποιώντας τριχοειδές ιξωδόμετρο. Στα αποτελέσματά του φάνηκε πως το ιξώδες μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυξανόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων. Ωστόσο τόνισαν πως η διάμετρος του τριχοειδούς σωλήνα επηρεάζει το ιξώδες για μεγαλύτερα κλάσματα μάζας νανοσωματιδίων, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι Chen et al. [78] χρησιμοποίησαν σαν βασικό ρευστό αιθυλενογλυκόλη με τιτάνιο και βρήκε πως τα νανορευστά είχαν Νευτώνια συμπεριφορά πάνω από μια κλίμακα διάτμησης των  $0.5-10^4 \text{s}^{-1}$  στα 293-333K. Το ιξώδες των νανορευστών εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση των σωματιδίων. Ο Guo [79] μέτρησε το ιξώδες του οξειδίου του χαλκού διαλυμένο σε αιθυλενογλυκόλη και νερό και πήρε παρόμοια αποτελέσματα. Ο Nguyen et al. [80] μελέτησαν πειραματικά την επίδραση και του μεγέθους του σωματιδίου και της θερμοκρασίας στο ιξώδες των νανορευστών που είχαν σαν βάση το νερό,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  και  $\text{CuO-H}_2\text{O}$ . Τα προσθετικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σωματίδια αλουμινίου 36 nm, αλουμινίου 47 nm και σωματίδια οξειδίου του χαλκού 29 nm. Για όλα τα νανορευστά το ιξώδες βρέθηκε πως εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία και το κλάσμα όγκου του σωματιδίου. Γενικά, το δυναμικό ιξώδες των νανορευστών



αυξάνεται με τη μεγιστοποίηση του κλάσματος όγκου για δεδομένη θερμοκρασία, αλλά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε δεδομένη συγκέντρωση του σωματιδίου. Το ιξώδες των 47 nm είναι ξεκάθαρα υψηλότερο από αυτό των 36 nm όταν το κλάσμα όγκου ήταν μεγαλύτερο από 4%. Το ιξώδες στο CuO-H<sub>2</sub>O ήταν υψηλότερο από όλα τα νανορευστά ειδικά για υψηλές συγκεντρώσεις. Η σπουδαιότερη ανακάλυψη ήταν το φαινόμενο της υστέρησης, δηλαδή η ύπαρξη μιας θερμοκρασίας πάνω από την οποία η ιξώδης συμπεριφορά ενός νανορευστού μεταβάλλεται ριζικά.

Ο Das et al. [81] μέτρησαν το ιξώδες του Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O έναντι του ρυθμού στρέβλωσης (shear rate). Τα αποτελέσματα έδειξαν αύξηση του ιξώδους με αυξημένες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Υπάρχει ισχυρή πιθανότητα πως τα νανορευστά είναι μη Νευτώνεια ρευστά και σε μερικές περιπτώσεις είναι ιξωδοελαστικά. Ο Ding et al. [82] μέτρησαν το ιξώδες του CNT / H<sub>2</sub>O νανορευστού ως προς το ρυθμό στρέβλωσης. Παρατήρησαν πως το ιξώδες των νανορευστών αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του CNT και με τη μείωση της θερμοκρασίας το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της δύναμης στρέβλωσης (shear thinning). Αυτό σημαίνει πως τα νανορευστά μπορούν να παρουσιάσουν καλύτερη ροή εξαιτίας του υψηλότερου ρυθμού στρέβλωσης, που έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο ιξώδες.

Υπάρχουν αρκετά θεωρητικά μοντέλα που μπορούν να εκτιμήσουν το ιξώδες των εναιωρημάτων των νανοσωματιδίων. Όλα τα μοντέλα πηγάζουν από την εργασία του Einstein στη μηχανική που βασίζονται στην υπόθεση ενός γραμμικά ιξώδους ρευστού που περιέχει διαλύτη, εναιώρημα και σφαιρικά σωματίδια. Η φόρμουλα του Einstein είναι:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf}(1 + 2.5\phi).$$

Όπου  $\mu_{nf}$  είναι το ιξώδες του εναιωρήματος,  $\mu_{bf}$  το ιξώδες του βασικού ρευστού και  $\phi$  είναι το κλάσμα όγκου των σωματιδίων στο βασικό υγρό. Η φόρμουλα αυτή βρέθηκε να είναι έγκυρη για  $\phi \leq 0.2$ . Πάνω από την τιμή αυτή υποτιμάται το δραστικό ιξώδες του μίγματος. Ο Brinkman [83] επέκτεινε τη φόρμουλα αυτή για μέτριες συγκεντρώσεις σωματιδίων:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \frac{1}{(1-\phi)^{2.5}}.$$

Το 1972 ο Lundgren [84] πρότεινε την ακόλουθη εξίσωση αναπτύσσοντας το  $\phi$  στη σειρά Taylor:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} \left( 1 + 2.5\phi + \frac{25}{4}\phi^2 + O(\phi^3) \right).$$

Είναι προφανές πως αν παραλειφθούν η δεύτερη ή υψηλότερη τάξη του  $\phi$  τότε καταλήγουμε πάλι στην εξίσωση του Einstein. Το 1977 ο Batchelor [85] έλαβε υπ' όψιν του την επίδραση της κίνησης Brown των σωματιδίων σε ένα ισότροπο εναιώρημα άκαμπτων και σφαιρικών σωματιδίων και πρότεινε την ακόλουθη φόρμουλα:

$$\mu_{nf} = \mu_{bf} (1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2).$$

Στην πραγματικότητα κανένα από τα παραπάνω μοντέλα δεν μπορεί να προβλέψει το ιξώδες των νανορευστών με ακρίβεια στην ευρεία κλίμακα των κλασμάτων όγκου των νανοσωματιδίων. Ο Nguyen et al. [86] πρότειναν συσχετισμούς για τα νανορευστά που περιέχουν 47 nm και 36 nm νανοσωματίδια  $Al_2O_3$  σε  $H_2O$  :

$$\mu_{nf} = 0.904e^{0.483\phi} \mu_{bf} (47nm Al_2O_3)$$

$$\mu_{nf} = (1 + 0.025\phi + 0.015\phi^2) \mu_{bf} (36nm Al_2O_3)$$

Ο Lee [87] συνέθεσε νανορευστά με  $Al_2O_3 / H_2O$  σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε εύρος 0.01-0.3%. Οι μετρήσεις του ιξώδους έδειξαν πως υπάρχει μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας και πως υπάρχει μια μη γραμμική σχέση με τη

συγκέντρωση ακόμη και στο εύρος των χαμηλών συγκεντρώσεων, ενώ το μοντέλο ιξώδους του Einstein προβλέπει γραμμική σχέση και υποτιμά κατά πολύ το ιξώδες.

Οι πιο πολλές εξισώσεις στις μέρες μας σχετίζουν το ιξώδες με το κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων και τη θερμοκρασία. Ο Kulkarni et al. [88] πρότειναν μία σχέση του ιξώδους του οξειδίου του χαλκού σαν εναιώρημα σε νερό και σε εύρος θερμοκρασίας 5-50°C:

$$\ln \mu_s = A \left( \frac{1}{T} \right) - B.$$

Το A και το B αναπαριστούν τιμές του εκατοστιαίου ποσού του φ. Καθώς πρόκειται για διάλυμα ύδατος αυτή η σχέση δεν είναι εφαρμόσιμη για κάτω του μηδενός τιμές θερμοκρασίας.

Ο Praveen [89] πρότεινε μια εκθετική εξίσωση για τα νανοσωματίδια οξειδίου του χαλκού εναιωρημένα σε 60/40 (λόγος βάρους) σε μίγμα αιθυλενογλυκόλης και H<sub>2</sub>O:

$$\log(\mu_s) = Ae^{-BT}$$

Όπου  $\mu_s$  είναι το ιξώδες του νανορευστού σε centipoise (cP), T η θερμοκρασία σε K και A και B οι συναρτήσεις του εκατοστιαίου όγκου φ του σωματιδίου.

Θα έπρεπε ίσως να παρατηρηθεί ότι υπάρχει μια ασυνέχεια μεταξύ των διάφορων μελετών όπως για παράδειγμα για τη συμπεριφορά των νανορευστών όπου άλλοτε εμφανίζεται ως νευτώνεια [76,90] κι άλλοτε πάλι ως μη νευτώνεια. Ο Prasher [76] έδειξε ότι το κανονικοποιημένο ιξώδες εξαρτάται γραμμικά από το κλάσμα όγκου του νανοσωματιδίου ενώ ο Nguyen [86] βρήκε μια εκθετική σχέση μεταξύ του ιξώδους των νανορευστών και του κλάσματος όγκου. Οι λόγοι για αυτά τα φαινόμενα πιθανόν είναι η διαφορά του κλάσματος όγκου των σωματιδίων, το είδος στο οποίο ανήκουν χημικά καθώς και οι χημικές ιδιότητες των βασικών ρευστών.

## 4.2. ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ

Παρόλο που ορισμένα άρθρα ανασκόπησης [65, 91, 92] τόνισαν την σημασία της διερεύνησης του ιξώδους των νανορευστών, πολύ λίγες μελέτες σχετικά με το δραστικό ιξώδες αναφέρθηκαν. Πιστεύεται ότι το ιξώδες είναι πολύ κρίσιμο στη θερμική αγωγιμότητα στα μηχανικά συστήματα που χρησιμοποιούν ροή ρευστών. Η ισχύς άντλησης είναι ανάλογη με την πτώση πίεσης, η οποία με τη σειρά της σχετίζεται με το ιξώδες του ρευστού. Σε νηματική ροή, η πτώση πίεσης είναι ευθέως ανάλογη προς το ιξώδες.

Ο Masuda et al. [93], μέτρησαν το ιξώδες των εναιωρημάτων των διάσπαρτων πολύ λεπτά σωματιδίων στο νερό και βρήκαν ότι η  $\text{TiO}_2$  (27 nm) σωματίδια σε μια ογκομετρική φόρτωση του 4,3% αύξησε το ιξώδες του νερού κατά 60%. Ο Wang et al. [6] παρατήρησαν ότι το αποτελεσματικό ιξώδες του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (28 nm) / DIW νανορευστά αυξήθηκε κατά περίπου 86% για 5% κατά όγκο των νανοσωματιδίων. Στην περίπτωση τους, η τεχνική ανάμειξης αυτή χρησιμοποιήθηκε για τη διασπορά των νανοσωματιδίων  $\text{Al}_2\text{O}_3$  σε απεσταγμένο νερό. Βρήκαν επίσης μια αύξηση της τάξης του 40% στο ιξώδες σε νανορευστό περιεκτικότητας 3,5%  $\text{H}_2\text{O}_3$  σε αιθυλενογλυκόλη. Τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι το ιξώδες των νανορευστών εξαρτάται από τις μεθόδους διασποράς. Αντίθετα, οι Pak και Cho [49] [94] διαπίστωσαν ότι στο 10% κατά όγκο συγκέντρωση των νανοσωματιδίων, το ιξώδες του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13 nm) /  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{TiO}_2$  (27 nm) /  $\text{H}_2\text{O}$  νανορευστά ήταν αρκετές φορές μεγαλύτερη από αυτή του νερού. Η μεγάλη αυτή απόκλιση θα μπορούσε να οφείλεται σε διαφορές στην τεχνική διασποράς και το μέγεθος των σωματιδίων. Οι Pak και Cho χρησιμοποίησαν επίσης συγκεκριμένες τιμές pH και ασχολήθηκαν με την τεχνική σταθεροποίησης του νανορευστού με ηλεκτροστατική απώθηση. Όπως ήταν αναμενόμενο, το ιξώδες των νανορευστών εξαρτάται από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη διάλυση και τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων στο εναιώρημα [94]. Τα αποτελέσματά τους ήταν πως το ιξώδες ήταν σημαντικά μεγαλύτερο από τις προβλέψεις της κλασικής θεωρίας της ρεολογίας, όπως το μοντέλο του Einstein [95].

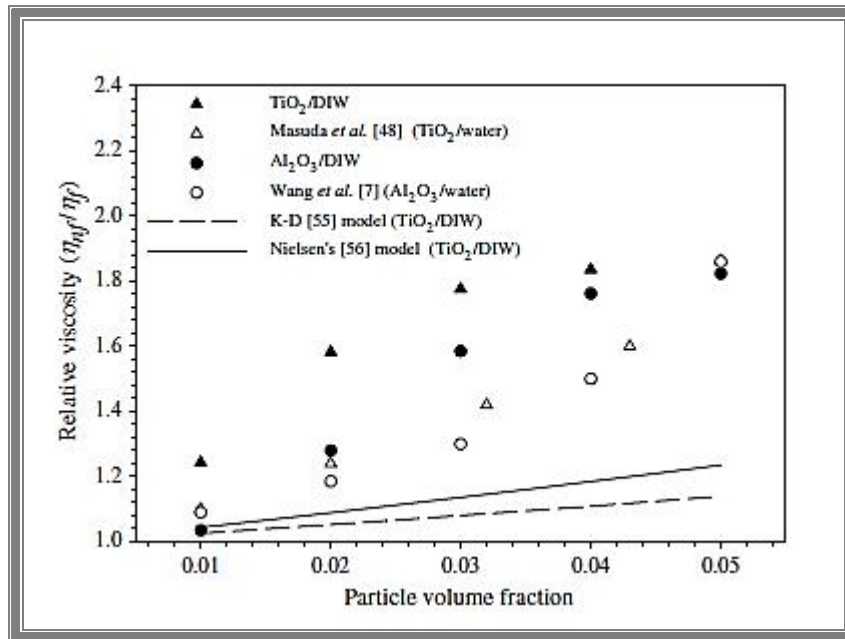
Οι Das et al. [96] και Putra et al. [97], μέτρησαν το ιξώδες του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CuO}$  /  $\text{H}_2\text{O}$  ως συνάρτηση του αντίστοιχου ρυθμού διάτμησης και έδειξε Νευτώνεια συμπεριφορά του νανορευστού για μια σειρά ποσοστιαίων συγκεντρώσεων όγκων μεταξύ 1% και 4%. Για τα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{H}_2\text{O}$ , οι Das et al. [96], παρατήρησαν επίσης

αύξηση του ιζώδους, με αύξηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων. Για ένα δεδομένο ρυθμό διάτμησης, ο Ding et al. [98], παρατήρησαν ότι το ιζώδες των νανορευστών αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του CNT και την ελάττωση της θερμοκρασίας. Μια σαφής μείωση της διάτμησης παρατηρήθηκε σε όλες τις συγκεντρώσεις. Αυτό υποδηλώνει ότι τα νανορευστά μπορεί να προσφέρουν καλύτερη απόδοση ροής ρευστού λόγω του μεγαλύτερου ρυθμού διάτμησης στα τοιχώματα, που έχει ως αποτέλεσμα χαμηλό ιζώδες.

Ο Prasher et al. [99] δημοσίευσαν αποτελέσματα ιζώδους του νανορευστού με αλουμινίο για διάφορους συντελεστές διάτμησης, τη θερμοκρασία, και το κλάσμα όγκου των σωματιδίων. Τα δεδομένα τους αποδεικνύουν ότι το ιζώδες είναι ανεξάρτητο από τον αντίστοιχο ρυθμό διάτμησης, και αποδεικνύει ότι τα νανορευστά συμπεριφέρονται νευτώνεια στη φύση. Αυτό δείχνει επίσης ότι με την αύξηση του κλάσματος όγκου των νανοσωματιδίων στο νανορευστό, το ιζώδες αυξάνεται επίσης. Από την άλλη πλευρά, διαπιστώθηκε ότι το ιζώδες είναι ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία. Αυτό είναι αντίθετο προς την κανονική εξάρτηση του ιζώδους υγρών με τη θερμοκρασία.

Για τα  $\text{TiO}_2$  (34 nm) /  $\text{H}_2\text{O}$  νανορευστά, οι Wen και Ding [100] που βρήκαν περίπου 20% αύξηση του πραγματικού ιζώδους για συγκέντρωση 2,4% κατά βάρος.

Όπως φαίνεται στην εικόνα. 4, ο Murshed et al. [58], υπολόγισαν το ιζώδες του  $\text{TiO}_2$  (15 nm) / DIW. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλότερες τιμές από εκείνα του Masuda [93] ο οποίος έδειξε ότι η προσθήκη σωματιδίων  $\text{TiO}_2$  (27 nm), σε ένα κλάσμα όγκου 4,3% αυξήθηκε το ιζώδες του νερού κατά 60%. Εντούτοις, το ιζώδες του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (80 nm) / DIW νανορευστού βρέθηκε να αυξάνει κατά σχεδόν 82% για τη μέγιστη ογκομετρική συγκέντρωση των νανοσωματιδίων 5%. Ανάλογη αύξηση (86%) του αποτελεσματικού ιζώδους του ίδιου νανορευστού παρατηρούνται επίσης από τους Wang et al. [6]. Συγκρίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από Murshed et al. [58] και οι προβλέψεις από Krieger και Dougherty ([101] και [102]) του Nielsen με μοντέλα έδειξε ότι αυτά τα μοντέλα σοβαρά υποτιμούν το ιζώδες του νανορευστού (Σχήμα 4.2.1.).



Σχήμα 4.2.1.

Όλα τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το ιξώδες του νανορευστού είναι αυξημένο κατά μη γραμμικό τρόπο και δεν μπορεί να προβλεφθεί με την κλασικά μοντέλα όπως του Einstein [95], Krieger και Dougherty [101], η Nielsen [102] και Batchelor [103]. Δεν υπάρχει σταθερό συμπέρασμα που να μπορεί να εξαχθεί από τις ανωτέρω διακυμάνσεις των δεδομένων αρκετών νανορευστών. Έτσι περισσότερο λεπτομερείς έρευνες και πειραματικά δεδομένα απαιτούνται για το δραστικό ιξώδες.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

### **5.1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Τα κλασικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν από την θεωρία αποτελεσματικού μέσου για την δραστική θερμική αγωγιμότητα των σύνθετων υλικών έχουν ελεγχθεί από τα πειραματικά δεδομένα από μείγματα με χαμηλές συγκεντρώσεις μεγέθους σωματιδίων μικρομέτρων. Πειράματα έχουν δείξει ότι τα νανορευστά παρουσιάζουν μη προβλέψιμη συμπεριφορά στην υψηλή θερμική αγωγιμότητα, η οποία δεν μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια από τα κλασικά πρότυπα. Για να εξηγήσουν την παρατηρούμενη αυξημένη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών, ο Wang et al. [6] και ο Koblinski et al. [63] πρότειναν διάφορους μηχανισμούς, οι οποίοι δεν λαμβάνονται υπ' όψιν στα κλασικά μοντέλα. Από τη μελέτη του Wang et al. [6] προέκυψε ότι η μικροσκοπική κίνηση των νανοσωματιδίων, οι επιφανειακές ιδιότητες, και η διάταξή τους στο νανορευστό θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αυξημένη θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού. Σε αυτά, η μικροσκοπική κίνηση των νανοσωματιδίων που οφείλεται στην κίνηση Brown, van der Waals σε δυνάμεις, και σε ηλεκτροστατικής φύσεως δύναμη μπορεί να είναι σημαντική. Ο Wang et al. [6] ωστόσο, έδειξαν ότι η κίνηση Brown δεν συμβάλλει σημαντικά στη μεταφορά θερμικής ενέργειας σε νανορευστά. Τόνισαν ότι η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα και οι δυνάμεις van der Waals θα μπορούσε να έχουν ισχυρή ηλεκτροκινητική επίδραση στα νανοσωματίδια. Οι επιφανειακές ιδιότητες και οι τάσεις προσανατολισμού των νανοσωματιδίων δεν επιβεβαιώθηκαν ως πιθανοί μηχανισμοί στη μελέτη τους.

Ο Koblinski et al. [63] διευκρίνισαν αργότερα τέσσερις πιθανούς μηχανισμούς για την ανώμαλη αύξηση στη μεταφορά θερμότητας των νανορευστών, και αυτοί οι μηχανισμοί είναι:

- η κίνηση Brown του νανοσωματιδίων
- η αλληλεπίδραση σωματιδίων ρευστού
- η φύση της μεταφοράς θερμότητας στα νανοσωματίδια
- η επίδραση της ομαδοποίησης των νανοσωματιδίων.

- η Κίνηση Brown προκαλείται από το τυχαίο βομβαρδισμό μορίων του υγρού.

Λόγω της κίνησης Brown, τα σωματίδια κινούνται τυχαία μέσα από το υγρό, με αποτέλεσμα να επιτρέπεται μεγαλύτερη μεταφορά θερμότητας, η οποία μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα. Εκτός από την κίνηση Brown που συμβάλει σημαντικά για τη θερμική αγωγιμότητα, θα έπρεπε να υπάρχει ένας πιο αποτελεσματικός μηχανισμός από τη θερμική διάχυση στο υγρό. Ωστόσο, από μια απλή ανάλυση, ο Koblinski et al. [63] έδειξαν ότι η θερμική διάχυση είναι πολύ ταχύτερη από ό, τι η Brownian διάχυση, ακόμη και εντός των ορίων των εξαιρετικά μικρών σωματιδίων.

Μελετήθηκε και η βαλλιστική μεταφορά Phonon για να εξηγήσει την ανωμάλως υψηλή θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Απαιτούνται περαιτέρω εργασίες και ανάλυση σχετικά με την βαλλιστική φύση της μεταφοράς θερμότητας των νανοσωματιδίων. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή εξήγησε αρκετά καλά το φαινόμενο της βελτίωσης της θερμικής αγωγιμότητας σε όλες τις σχετικές δημοσιεύσεις [46, 57, 58, 64].

Η διαστρωμάτωση υγρών στοιβάδων γύρω από το σωματίδιο (π.χ. nanolayer) είχε προταθεί ως ένας άλλος υπεύθυνος μηχανισμός για τις υψηλότερες θερμικές ιδιότητες των νανορευστών. Σε σχέση με τα συμβατικά υγρά είναι ότι τα υγρά μόρια μπορούν να σχηματίσουν ένα στρώμα γύρω από τα στερεά σωματίδια και να ενισχύσει έτσι την τοπική ατομική δομή στην περιοχή διεπιφάνειας υγρού-στερεού (interface). Δεδομένου ότι τα στερεά, που έχουν καθορισμένη ατομική δομή, εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από ότι των υγρών, το υγρό στρώμα στη διεπαφή λογικά θα έχει μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από το υγρό μόνο του. Έτσι, η νανοστοιβάδα θεωρείται ως σημαντικός παράγοντας στη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού.

Ο δραστικός όγκος του συμπλέγματος θεωρείται πολύ μεγαλύτερος από τον όγκο των σωματιδίων λόγω της χαμηλότερου κλάσματος όγκου (λόγος του όγκου των στερεών σωματιδίων στο σύμπλεγμα προς τον συνολικό όγκο της διασποράς) του συμπλέγματος. Δεδομένου ότι η θερμότητα μπορεί να μεταφερθεί ταχέως στο εσωτερικό αυτών των ομάδων, το κλάσμα όγκου της άκρας αγωγίμης φάσης (σύμπλεγμα) είναι μεγαλύτερο από τον όγκο των στερεών, αυξάνοντας έτσι τη θερμική αγωγιμότητα [10, 63]. Επισημαίνεται ωστόσο ότι, γενικά, η συσσωμάτωση,



μπορεί επίσης να ασκήσει αρνητική επίδραση στη θερμική ενίσχυση μεταφοράς, ιδιαίτερα σε χαμηλό κλάσμα όγκου αφήνοντας τα μικρά σωματίδια έξω από το υγρό και δημιουργώντας μεγάλες περιοχές χωρίς σωματίδια στο υγρό με υψηλή θερμική αντίσταση [63].

Εκτός από αυτούς τους μηχανισμούς, οι ερευνητές πιστεύουν ότι οι επιπτώσεις της χημικής δομής της επιφάνειας των σωματιδίων και της σωματιδιακής αλληλεπίδρασης για τάξη μεγέθους σωματιδίων νανομέτρου θα μπορούσαν να έχουν σημαντική επίπτωση στη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας.

## **5.2. ΜΟΝΤΕΛΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ**

Για να προβλέψουν την αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα των στερεών σε εναιωρήσεις σωματιδίων, πολλά μοντέλα αναπτύχθηκαν με βάση τη θεωρία του Maxwell [1]. Τα εν λόγω κλασικά μοντέλα, όπως αυτά που δόθηκε στο μοντέλο Maxwell [1], Hamilton-Crosser [104], Bruggeman (Hui et al. [105]), και Wasp (Xuan και Li [7]) αναπτύχθηκαν για την πρόβλεψη της αποτελεσματικής θερμικής αγωγιμότητας ενός συνεχούς μέσου με καλά διασκορπισμένα στερεά σωματίδια.

Το μοντέλο Maxwell [1], αναπτύχθηκε για να καθορίσει την αποτελεσματική ηλεκτρική ή θερμική αγωγιμότητα του υγρού-στερεού εναιωρήματος για χαμηλή ογκομετρική φόρτωση των σφαιρικών σωματιδίων. Το μοντέλο αυτό ισχύει για στατιστικά ομογενή και χαμηλού κλάσματος όγκου υγρού-στερεού με τυχαία διασπορά και ομοιόμορφου μεγέθους σφαιρικά μόρια. Οι Hamilton και Crosser [104], πρότειναν το τροποποιημένο μοντέλο του Maxwell σύμφωνα με το οποίο η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα μη σφαιρικών σωματιδίων υπολογίζεται με την εισαγωγή και εφαρμογή ενός παράγοντα που αφορά το σχήμα του νανοσωματιδίου. Για τα σφαιρικά σωματίδια, το μοντέλο του Hamilton και Crosser (HC), το μοντέλο εξομοιώνεται με αυτό του Maxwell. Το μοντέλο Bruggeman (BGM) [105] είναι ένα άλλο πολύ γνωστό μοντέλο για τον προσδιορισμό της πραγματικής θερμικής αγωγιμότητας του μείγματος και σύνθετων υλικών. Σε αυτό το μοντέλο, το μέσο πεδίο προσέγγισης χρησιμοποιείται για να αναλύσει τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα τυχαίως κατανομημένα σωματίδια. Το μοντέλο Wasp είναι το ίδιο με αυτό του Maxwell αν και δεν εξειδικεύεται για συγκεκριμένο σχήμα σωματιδίων. Τα κλασικά μοντέλα διαπιστώθηκε ότι είναι σε θέση να προβλέψουν τη μη προβλέψιμη συμπεριφορά της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μοντέλα αυτά δεν περιλαμβάνουν τις επιδράσεις του μεγέθους των σωματιδίων, του διεπιφανειακού στρώματος στο περιβάλλον σωματίδιο / υγρό, και της κίνησης Brown των σωματιδίων, τα οποία θεωρούνται ως σημαντικοί παράγοντες για την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού [6, 63-66, 106]. Πρόσφατα, πολλές θεωρητικές μελέτες έχουν διεξαχθεί για την πρόβλεψη της μη γραμμικής αυξημένης θερμικής αγωγιμότητας του. Αρκετά μοντέλα έχουν προταθεί για να συμπεριλάβουν διάφορους μηχανισμούς. Μια λεπτομερής σύνοψη όλων των κλασικών και όσων αναπτύχθηκαν πρόσφατα μοντέλων δημιουργήθηκε για την πρόβλεψη της αποτελεσματικής θερμικής αγωγιμότητας. Αυτή η σύνοψη φαίνεται στο Σχήμα 5.2.1..

Οι Yu και Choi [64, 107], τροποποίησαν τα μοντέλα Maxwell και Hamilton-Crosser ώστε να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση των διεπιφανειακών στρωμάτων. Αντικατέστησαν τη θερμική αγωγιμότητα και κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων με τη θερμική αγωγιμότητα και κλάσμα όγκου του ισοδύναμου σωματιδίων (δηλαδή των σωματιδίων με νανοστιβάδα), αντίστοιχα. Η θερμική αγωγιμότητα του ισοδύναμου σωματιδίων θεωρείται η ίδια με τη θερμική αγωγιμότητα του σωματιδίου. Αυτό δεν είναι ρεαλιστικό, διότι το διεπιφανειακό στρώμα αποτελείται από τα υγρά μόρια προσκολλημένα πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων και η συγκέντρωση αυτών των μορίων είναι μικρότερη από τα στερεά σωματίδια. Ως εκ τούτου, η θερμική αγωγιμότητα της διεπιφανειακής στοιβάδας θα πρέπει να είναι χαμηλότερη από εκείνη των στερεών σωματιδίων, αλλά υψηλότερη από εκείνη του υγρού. Εκτός από τη διάσταση (πάχος) και τη θερμική αγωγιμότητα της νανοστοιβάδας, παράγοντας που αναφέρεται στο σχήμα των σωματιδίων είναι άγνωστος στο μοντέλο τους [107].

| Summary of models for the effective thermal conductivity of nanofluids |   |  |
|--|---|--|
| Researchers  | Classical models/equations  | Remarks  |
| Maxwell [1]  | $k_{eff}/k_f = \frac{k_p + 2k_f + 2\phi(k_p - k_f)}{k_p + 2k_f - \phi(k_p - k_f)}$  | Depends on the thermal conductivities of both phases and volume fraction of solid                                  |
| Hamilton and Crosser (HC) [58]   | $k_{eff}/k_f = \left[ \frac{k_p + (n-1)k_f - (n-1)\phi(k_f - k_p)}{k_p + (n-1)k_f + \phi(k_f - k_p)} \right]$   | Valid for both the spherical and cylindrical particles and $n = 3/\psi$ where $\psi$ is the particle sphericity    |
| Bruggeman (Hui et al. [59])  | $k_{eff} = \frac{1}{4}[(3\phi - 1)k_p + (2 - 3\phi)k_f] + \frac{k_f}{4}\sqrt{\Delta}$ where $\Delta = [(3\phi - 1)^2(k_p/k_f)^2 + (2 - 3\phi)^2 + 2(2 + 9\phi - 9\phi^2)(k_p/k_f)]$   | Valid for spherical particles and considered interaction between particles   |
| Wasp (Xuan and Li [8])   | $k_{eff}/k_f = \frac{k_p + 2k_f - 2\phi(k_f - k_p)}{k_p + 2k_f + \phi(k_f - k_p)}$  | Same as Maxwell model  |
| Researchers  | Models/Expressions for nanofluids   | Remarks  |
| Wang et al. [17]   | $\frac{k_{eff}}{k_f} = \frac{(1-\phi) + 3\phi \int_0^\infty \frac{k_{eff}(r)/r^{n-1} dr}{k_f(r) + 2k_f}}{(1-\phi) + 3\phi \int_0^\infty \frac{k_f(r)/r^{n-1} dr}{k_f(r) + 2k_f}}$   | Based on effective medium approximation (EMA) and fractal theory   |
| Xue [60]   | $9\left(1 - \frac{\nu}{\lambda}\right) \frac{k_{eff} - k_f}{2k_{eff} + k_f} + \frac{\nu}{\lambda} \left[ \frac{k_{eff} - k_{ex}}{k_{eff} + B_{2,x}(k_{ex} - k_{eff})} + 4 \frac{k_{eff} - k_{ex}}{2k_{eff} + (1 - B_{2,x})(k_{ex} - k_{eff})} \right] = 0$  | Based on the Maxwell theory and average polarization theory with the interfacial shell effect                      |
| Yu and Choi [38,61]  | (1) $k_{eff}/k_f = \frac{k_p + 2k_f + 2\phi(k_{ex} - k_f)(1 + \beta)^3}{k_p + 2k_f - \phi(k_p - k_f)(1 + \beta)^3}$<br>(2) $k_{eff}/k_f = 1 + \frac{n\phi_{int}A}{1 - \phi_{int}A}$ , where $A = \frac{1}{3} \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{p,c} \frac{k_{ex} - k_f}{k_p + (n-1)k_f}$                                 | Considered interfacial layer where (1) modified Maxwell model and (2) modified HC model with $n = 3\psi^{-\alpha}$ |
| Xuan et al. [62]   | $k_{eff}/k_f = \frac{k_p + 2k_f - 2\phi(k_f - k_p)}{k_p + 2k_f + \phi(k_f - k_p)} + \frac{\phi\rho_p c_p}{2k_f} \sqrt{\frac{K_B T}{3\pi r_p \eta}}$   | Second term of the equation has wrong units while first term is the Maxwell model                                  |
| Kumar et al. [24]  | $k_{eff}/k_f = 1 + c \frac{2K_B T}{\pi \rho_p^2} \frac{\phi r_p}{k_f (1 - \phi) r_p}$   | Based on kinetic theory and Fourier's law  |
| Jang and Choi [40]   | $k_{eff}/k_f = 1 + c \frac{d_p}{d_p} k_f \phi R e_p^2 Pr$   | Based on convection and conduction heat transport  |
| Prasher et al. [63]  | $k_{eff}/k_f = (1 + A\phi R e^m Pr^{0.333}) \frac{(1+2\alpha) + 2\phi(1-\alpha)}{(1+2\alpha) - \phi(1-\alpha)}$ where $\alpha_f = 2R_b k_{eff}/d_p$   | Included the effect of convection near the particle and interfacial resistance with unknown parameters $A, m, R_b$ |
| Koo and Kleinstreuer [64]  | $k_{eff}/k_f = \frac{k_{ex}}{k_f} + \frac{1}{k_f} 5 \times 10^4 \beta \phi \rho_p c_p \sqrt{\frac{K_B T}{\rho_p D}} f(T, \phi)$   | Assumed randomly moving nanoparticles with surrounding liquid motion having unknown parameters of $\beta$ and $f$  |
| Xie et al. [65]  | $k_{eff}/k_f = 1 + 3\Theta\phi + \frac{2\Theta^2\phi^2}{1 - \Theta\phi}$  | Considered the presence of a nanolayer   |
| Gao and Zhou [66]  | $1 - \phi = \left(\frac{k_f}{k_{eff}}\right)^{3A} \left(\frac{k_f + B_1}{k_{eff} + B_1}\right)^{3C_1} \left(\frac{k_f + B_2}{k_{eff} + B_2}\right)^{3C_2}$  | Based on EMA and for spherical particles, it reduces to Bruggeman model  |
| Leong et al. [67]  | $k_{eff} = \frac{(k_p - k_w)\phi_p k_w [2\gamma^2 - \gamma^2 + 1] + (k_p + 2k_w)\gamma^2 [\phi_p \gamma^2 (k_w - k_f) + k_f]}{\gamma^2 [(k_p + 2k_w) - (k_p - k_w)\phi_p \gamma^2 + \gamma^2 - 1]}$   | Considered interfacial layer as separate component and for spherical shape particle                                |
| Murshed et al. [29]  | $k_{eff} = \frac{k_f \left[ 1 + 0.27\phi_p^{4/3} \left(\frac{k_p}{k_f} - 1\right) \right] \left[ 1 + \frac{0.52\phi_p}{1 - \phi_p^{1/3}} \left(\frac{k_p}{k_f} - 1\right) \right]}{1 + \phi_p^{4/3} \left(\frac{k_p}{k_f} - 1\right) \left( \frac{0.42}{1 - \phi_p^{1/3}} + 0.27\phi_p^{1/3} + 0.27 \right)}$ | Based on homogeneous distribution of nanoparticles   |
| Murshed et al. [35]  | $k_{eff} = \frac{(k_p - k_w)\phi_p k_w [\gamma^2 - \gamma^2 + 1] + (k_p + k_w)\gamma^2 [\phi_p \gamma^2 (k_w - k_f) + k_f]}{\gamma^2 [(k_p + k_w) - (k_p - k_w)\phi_p \gamma^2 + \gamma^2 - 1]}$  | For cylindrically shaped particles in base fluid   |

Σχήμα 5.2.1.

Ο Xue [106] πρότεινε ένα μοντέλο για τον υπολογισμό της πραγματικής θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού, μοντέλο που είναι βασισμένο στη θεωρία του Maxwell και τη θεωρία μέσης πόλωσης, η οποία περιλαμβάνει την επίδραση της διεπιφάνειας. Κατά την επικύρωση [106] του μοντέλου του Xue με τα πειραματικά δεδομένα του Choi et al. [52], χρησιμοποιήθηκαν δύο λανθασμένες παράμετροι (συντελεστής ημι-άξονα και αποπόλωσης). Με τη χρήση των δύο διορθωμένων παραμέτρων, οι Yu και Choi [107], αργότερα έδειξαν το μοντέλο του Xue έδωσε πολύ υψηλότερες τιμές της θερμικής αγωγιμότητας (π.χ.  $k_{nf} = 32k_f$  το 1% κατά όγκο) από αυτές που δίνονται στην αναφορά [106]. Έτσι, το κύρος και η ακρίβεια του μοντέλου Xue δεν έχει ακόμα καθοριστεί.

Με βάση τη θεωρία των μορφοκλασματικών συνόλων για την ομαδοποίηση και πόλωση των νανოსωματιδίων, ο Wang et al. [46] τροποποίησαν το μοντέλο Maxwell. Το πρότυπό τους, ωστόσο, απαιτεί την θερμική αγωγιμότητα του συμπλέγματος των σωματιδίων και την ακτίνα αλληλεπίδρασης που θα πρέπει να καθοριστούν αριθμητικά. Επιπλέον, αυτό το μοντέλο θα πρέπει ακόμη να επιβεβαιωθεί με πιο πολλά πειραματικά αποτελέσματα.

Ο Xie et al. [108] πρότειναν ένα μοντέλο για την πρόβλεψη της αποτελεσματικής θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών θεωρώντας ως βασικό παράγοντα την επίδραση του διεπιφανειακού στρώματος. Ωστόσο, παρόμοια με τα μοντέλα των Yu και Choi [64, 107] και Xue [106], αυτό το εμπειρικό μοντέλο πρέπει να εφοδιαστεί με πειραματικά δεδομένα από την προσαρμογή δύο παραμέτρων. Το μοντέλο αυτό επίσης δεν εξετάζει κανένα δυναμικό μηχανισμό. Λαμβάνοντας υπόψη τη γεωμετρία και τη φυσική ανισοτροπία των νανოსωματιδίων, οι Gao και Zhou [109] πρότειναν ένα διαφορικό αποτελεσματικό μέσο μοντέλο που βασίζεται στην εξίσωση Bruggeman. Με την εξέταση της ομοιομορφίας και τις γεωμετρικές δομές των ομοιογενώς διασκορπισμένων νανοςωματιδίων στα βασικά ρευστά, το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε από τους Murshed et al. [57] για την αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών που δείχνει μια γραμμική συμπεριφορά. Ωστόσο, για τα  $Al_2O_3/DIW$  νανορευστά, αυτό το μοντέλο δίνει πολύ υψηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας από εκείνα των πειραματικών δεδομένων.

Όλα τα υπάρχοντα μοντέλα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές ομάδες, οι οποίες είναι:

- στατικά μοντέλα που προϋποθέτουν σταθερά νανοσωματίδια στο βασικό ρευστό στο οποίο οι θερμικές ιδιότητες μπορούν να προβλεφθούν με βάση τα μοντέλα όπως αυτά των Maxwell και Hamilton-Crosser, και
- δυναμικά μοντέλα τα οποία βασίζονται στην υπόθεση ότι τα νανοσωματίδια έχουν τυχαία κίνηση μη προσανατολισμένη μέσα στο ρευστό. Η κίνηση των σωματιδίων πιστεύεται ότι είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά ενέργειας άμεσα μέσω της σύγκρουσης μεταξύ των νανοσωματιδίων ή έμμεσα μέσω σύγκρουσης νανοσωματιδίων και μορίων του νανορευστού αυτού, που ενισχύει τη θερμική ενεργειακή μεταφορά.

Οι Ερευνητές στην πρώτη ομάδα [46, 58-59, 64, 66, 106-108, 110-113] χρησιμοποιούν την έννοια μιας διεπιφάνειας υγρού / στερεού για την ανάπτυξη μοντέλων που να εξηγούν τη μη γραμμική αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού. Προσεγγίσεις που υιοθετήθηκαν σε αυτές τις μελέτες μπορούν να ταξινομηθούν στην κατηγορία των στατικών μοντέλων της κατηγορίας. Εκτός από το μοντέλο του Leong et al. 'S [59] τα περισσότερα από τα μοντέλα αυτά αναπτύχθηκαν από άμεσες τροποποιήσεις του μοντέλου Maxwell, Hamilton-Crosser, ή το μοντέλο Bruggeman λαμβάνοντας υπ' όψιν κλάσμα όγκου των σωματιδίων. Πρόσφατα, οι Sabbaghzadeh και Ebrahimi [112] παρουσίασαν ένα μοντέλο για κυλινδρικά διαμορφωμένα σωματίδια με το συνδυασμό των προσεγγίσεων του Jang και Choi [66], Ren et al. [113] και Xie et al. [108]. Το πρότυπό τους λαμβάνει υπ' όψιν την επίδραση της μονοστοιβάδας με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και τα μοντέλα των Ren και Xie.

Άλλες ομάδες ερευνητών τόνισαν τη συμβολή της αγωγιμότητας των σωματιδίων και της κίνησης Brown. Αν και Wang et al. [6] και Keblinski et al. [63] έδειξαν ότι η συμβολή της κίνησης Brown στη μεταφορά της ενέργειας των νανορευστών δεν είναι σημαντική, άλλοι ερευνητές [56, 114] έχουν αντίθετες απόψεις. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τη συσσωμάτωση και την κίνηση Brown των νανοσωματιδίων, ο Xuan et al., [114] πρότειναν ένα μοντέλο για την αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού. Ωστόσο, το προτεινόμενο πρότυπο είχε αριθμητικές αποδόσεις σε λάθος μονάδες. Οι Kumar et al. [56] ανέπτυξαν ένα μοντέλο που βασίζεται σε ανάπτυξη σε σειρά Fourier της διάχυσης και εφαρμόζεται η κινητική θεωρία για να εξετάσει την κίνηση Brown των νανοσωματιδίων.

Οι Jang και Choi [66] έθεσαν ως θέμα ότι η κίνηση Brown συμβάλλει στην μικρομετάδοση ενέργειας. Προέκυψε έτσι ένα θεωρητικό μοντέλο το οποίο αντιπροσωπεύει το ρόλο της δυναμικής νανοσωματιδίων σε νανορευστά. Οι Koo και Kleinstreuer [115] και Prasher et al. [116] εξέτασαν τη σημασία της Brownian-motion (κίνησης Brown) με γνώμονα τη μεταφορά θερμότητας στο ρευστό, και την άμεση συμβολή του στη θερμική αγωγιμότητα της κίνησης των σωματιδίων. Τα μοντέλα που προτείνονται από αυτούς τους ερευνητές περιλαμβάνουν την συνεισφορά της κίνησης Brown, και προέρχονται από την κινητική θεωρία. Σημειώνεται ότι η κινητική θεωρία δεν ισχύει άμεσα σε νανορευστά χωρίς να γίνουν πρώτα σημαντικές διορθώσεις. Τα επιχειρήματα που υπέβαλαν οι Jang και Choi [66] δεν είναι ούτε συνεπή ούτε πειστικά. Δεδομένου ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή του υγρού είναι ανεξάρτητη από την διάμετρο των σωματιδίων, μπορεί να βρεθεί ότι ο αριθμός Reynolds τους καθίσταται ανεξάρτητος από το μέγεθος των σωματιδίων, το οποίο δεν αιτιολογείται στο συμπέρασμα τους. Η εξέταση της ροής μιας σφαίρας σε ένα ρευστό, ωστόσο, υποθέτει ότι ο αριθμός Reynolds είναι γραμμικά εξαρτώμενος με τη διάμετρο σφαίρας. Στο μοντέλο του Prasher [116] η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού ποικίλλει σημαντικά με άγνωστες παραμέτρους (ιδιαίτερα σταθερές  $m$ ), η οποία θα μπορούσε να καθοριστεί μόνο από αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα. Παρόμοια με τους Jang και Choi [66], ο αριθμός Reynolds που ορίζεται στο πρότυπο του Prasher et al. 's πρέπει επίσης να αιτιολογηθεί πειραματικά.

Πρόσφατα, ο Eapen et al. [117], όρισαν ένα πιθανό μηχανισμό της θερμικής μεταφοράς σε αραιό νανορευστό. Από τον υπολογισμό της ροής θερμότητας από προσομοίωση μοριακής δυναμικής μακράν της ισορροπίας (NEMD) έδειξαν ότι υπάρχουν τρεις τρόποι μεταφοράς, οι οποίες είναι:

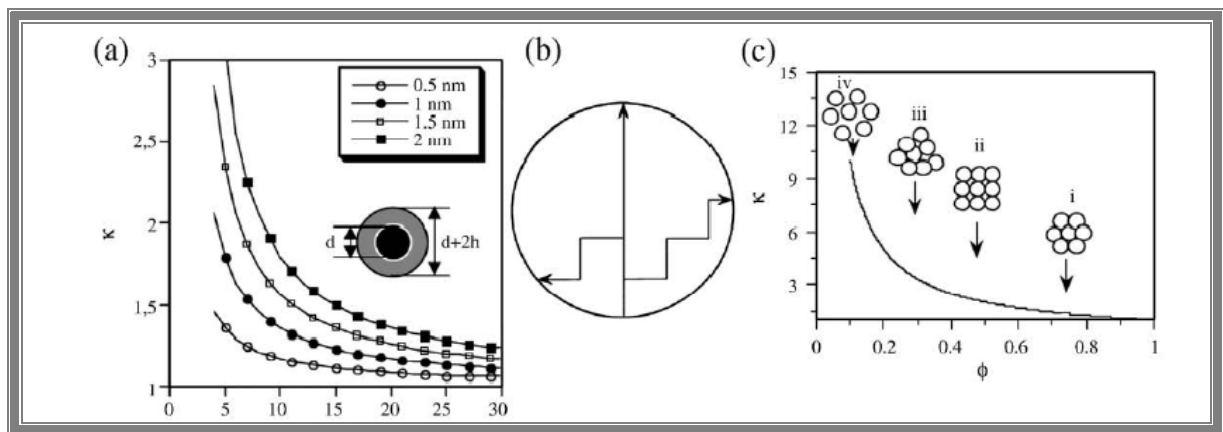
- η κινητική
- η αλληλεπίδραση
- οι συγκρούσεις.

Πιο πρόσφατα, ένα βελτιωμένο μοντέλο αναπτύχθηκε από τους Leong et al. [118], με σκοπό να προβλέψουν την αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού που περιέχουν σφαιρικά νανοσωματίδια. Σε σύγκριση με τα υπάρχοντα μοντέλα, το μοντέλο τους δείχνει την καλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στη συμπερίληψη των στατικών και

δυναμικών μηχανισμών όπως το μέγεθος των σωματιδίων, τη νανοστοιβάδα, κίνηση των σωματιδίων, τη χημεία επιφάνειας και τις δυνατότητες αλληλεπίδρασης.

### 5.3. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Οι Keblinski, Eastman [119,120] πρότειναν στις δημοσιεύσεις τους τέσσερις πιθανούς λόγους της ανώμαλης αύξησης που συντελείται όσον αφορά τη θερμική αγωγιμότητα, οι οποίοι είναι η κίνηση κατά Brown, η στοιβαδοποίηση του μορίου του υγρού την διεπιφάνεια υγρού-στερεού, η φύση της μεταφοράς θερμότητας και η επίδραση της συσσωμάτωσης των νανოსωματιδίων που φαίνεται σχηματικά παρακάτω.



Σχήμα 5.3.1.

Διάγραμμα τριών πιθανών μηχανισμών

(α) αύξηση του  $\kappa$  εξαιτίας υψηλά αγώγιμης δομής της στιβάδας υγρού στερεού πάνω στο μόριο. (β) βαλλιστική και κβαντομηχανική ταλάντωση σωματιδίου (γ) Αύξηση του  $\kappa$  εξαιτίας αυξημένου δραστικού  $\phi$  των υψηλά αγώγιμων συσσωματωμάτων.

Στη συνέχεια επισήμαναν πως θα έπρεπε να αγνοηθεί η επίδραση της κίνησης Brown καθώς η θερμική διάχυση ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή της κίνησης Brown.

Ο Xuan και Li [31] επίσης στις μελέτες τους απέδωσαν τη μεγάλη βελτίωση της αγωγιμότητας στην αυξημένη επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων, στη μεγάλη αγωγιμότητα του βασικού ρευστού, στην αλληλεπίδραση και σύγκρουση των σωματιδίων, στην ενισχυμένη διακύμανση και στροβιλώδη ροή του υγρού και στο διασκορπισμό των νανოსωματιδίων. Αργότερα οι ίδιοι πρότειναν έναν ακόμη

παράγοντα [121], τη διαφορετική δομή που αποκτά το υγρό και στη μικρο-κίνηση των νανορευστών. Εξακριβώθηκε μάλιστα μέσω πειραμάτων σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας ότι αυτή η μικρο-κινητικότητα των νανορευστών αναδεικνύεται σε μείζων ευοδωτικός παράγοντας για τη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας. Ο Xie et al. [122] αργότερα στη δημοσίευσή τους συμφώνησαν και εκείνοι στην ύπαρξη των παραπάνω αιτιολογικών παραγόντων που αιτιολογούν τη μη γραμμική αύξηση της αγωγιμότητας.

Η συσσώρευση και συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων αποτελεί έναν πολύ σημαντικό μηχανισμό για την αύξηση της αγωγιμότητας. Με τη χρήση μιας θεωρίας ομογενοποίησης που βασίζεται σε εξομοιώσεις μορφοκλασματικών συνόλων τριών επιπέδων (model fractal) ο Prasher [123] απέδειξε τη σημασία των συσσωματωμάτων στη θερμική αγωγιμότητα. Κύριο ρόλο σε αυτό παίζει η χημική δομή και η ακτίνα της εγκάρσιας τομής των συσσωματωμάτων. Αργότερα ο Evans [124] συνόψισε την επίδραση της αντίστασης της διεπιφάνειας υγρού-στερεού και πρότεινε πως η τιμή της αύξησης της θερμικής αγωγιμότητας καθορίζεται από τη μορφολογία του συσσωματώματος, την αγωγιμότητα του πληρωτικού υλικού και τη θερμική αντίσταση της διεπιφάνειας. Επίσης τόνισαν πως η υποβάθμιση της θερμικής αγωγιμότητας εξαιτίας της θερμικής αντίστασης μπορεί να περιοριστεί από μεγάλα μεγέθη συσσωματώσεων. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό, υπάρχει μια ιδανική δομή συνάθροισης σωματιδίων για την επίτευξη μέγιστης θερμικής αγωγιμότητας κάτι το οποίο διαφωνεί με τη θεωρία της ομογενούς διασκόρπισης των σωματιδίων. Ο Zhu [125] μελέτησε τις θερμικές αγωγιμότητες του  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  νανορευστού και έφτασε στο ίδιο συμπέρασμα το οποίο απέδωσε στην στοίχιση και ευθυγράμμιση των νανοσωματιδίων μέσα στο ρευστό.

Η στοιβάδα της διεπιφάνειας υγρού-στερεού είναι όπως προαναφέρθηκε μια σπουδαία παράμετρος της δομής των νανορευστών. Υπάρχουν δύο απόψεις σχετικά με τον ρόλο της δομής αυτής. Κάποιοι ερευνητές [119, 126-128] πιστεύουν πως λειτουργεί σαν μια θερμική γέφυρα μεταξύ ενός στερεού νανοσωματιδίου και του βασικού υγρού κάτι το οποίο μπορεί να εξηγήσει την ανώμαλη αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Οι ερευνητές με την αντίθετη άποψη βασίζονται στη θεωρία του αποτελεσματικού μέσου (effective medium theory) σύμφωνα με την οποία για μεγάλες τιμές θερμικής αντίστασης της διεπιφάνειας, η προσθήκη σωματιδίων θα μειώσει τη θερμική αγωγιμότητα του συντιθέμενου νανορευστού. Έτσι φαίνεται πως η



νανοστοιβάδα μπορεί να προκαλέσει μόνο μείωση στην αγωγιμότητα παρά αύξησή. Ο Putnam [129] μελέτησε τη θερμική αγωγιμότητα των σύνθετων νανοσωματιδίων αλουμινίου σε πολυμεθυλομεθακρυλικό (PMMA) και ανακάλυψε πως η επίδραση της διεπιφάνειας ήταν σχετικά ασήμαντη για νανοσωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη των 30 nm. Στις μελέτες τους οι Evans και Nan [124, 130] πιστεύουν πως για την πλειοψηφία των νανοσωματιδίων η διεπιφανειακή αντίσταση δεν επηρεάζει σημαντικά την αγωγιμότητα. Όμως όταν συμπίπτει μικρή ακτίνα ή διάμετρος με μεγάλη διεπιφανειακή αντίσταση, όπως στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα με μονό τοίχωμα, η θερμική αγωγιμότητα μπορεί να ελαττωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό.

Ο Chon et al. [131], Prasher [132] και ο Koo et al [133] έχουν διαπιστώσει τη σημασία της κίνησης Brown και συμπέραναν ότι η κίνηση Brown έχει πολύ μεγαλύτερη επίδραση από αυτή της θερμοφορητικής οσμοφορητικής κίνησης δηλαδή της κίνησης που οφείλεται σε αλληλεπίδραση στοιβάδων. Από την άλλη κάποιοι άλλοι ερευνητές πιστεύουν πως η κίνηση Brown έχει μικρή επίδραση. Ο Koblinski [119] παρουσίασε μια προσομοίωση ενός μονού νανοσωματιδίου κρυσταλλίνης και απέδειξε μικρή επιρροή της κίνησης Brown. Ο Evans et al συμφώνησαν σε αυτό και το υποστήριξε χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής καθώς και τη θεωρία του αποτελεσματικού μέσου. Ωστόσο περιόρισαν την έρευνα τους σε στατικά νανορευστά μειώνοντας έτσι αποτελεσματικά τη βαρύτητα των αποτελεσμάτων τους.

Μέχρι τώρα από τις παραπάνω συζητήσεις στο θέμα δεν έχουν ληφθεί σαφή συμπεράσματα για τους παράγοντες της θερμικής συμπεριφοράς και απαιτείται περισσότερη θεωρητική και πειραματική διερεύνηση.

#### **5.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ**

Από την πειραματική εργασία που διεξάγεται, είναι προφανές πως η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών εξαρτάται από την αγωγιμότητα και των βασικών υγρών και του υλικού των νανοσωματιδίων, από το κλάσμα όγκου, την επιφάνεια, το σχήμα και την κίνηση Brown των εναιωρούμενων σωματιδίων, τη θερμοκρασία του βασικού ρευστού και τη διεπιφανειακή στοιβάδα υγρής-στερεάς φάσης.

Μέχρι στιγμής κανένα μοντέλο δεν έχει προταθεί για να προβλέψει τις βελτιωτικές επιδράσεις της αγωγιμότητας σε διαφορετικά νανορευστά. Το μοντέλο Maxwell [134], ένα κλασσικό μοντέλο της θερμικής αγωγιμότητας, προτάθηκε για να

προβλέπει την αγωγιμότητα των ομογενών εναιωρημάτων με σχετικά μεγάλα και σφαιρικά σωματίδια:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_p + 2k_b + 2(k_p - k_b)\phi}{k_p + 2k_b - (k_p - k_b)\phi} k_b$$

Όπου  $k_p$  η θερμική αγωγιμότητα των στερεών σωματιδίων,  $k_b$  η αγωγιμότητα του ρευστού και  $\phi$  το κλάσμα όγκου του νανοσωματιδίου του εναιωρήματος, επί τοις εκατό κατά όγκο. Το μοντέλο Maxwell δείχνει πως η δραστική θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών έγκειται στη θερμική αγωγιμότητα του σφαιρικού σωματιδίου στο βασικό ρευστό και στο κλάσμα όγκου. Με το μοντέλο αυτό όμως αγνοούνται κάποιοι σημαντικοί παράγοντες όπως η διάμετρος, η επιφάνεια, το σχήμα, η κίνηση Brown, και διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Έτσι προτάθηκαν κι άλλα μοντέλα για να εξηγήσουν την θερμική συμπεριφορά των νανορευστών.

Οι Yu και Choi [127] πρότειναν ένα τροποποιημένο μοντέλο που θα λάμβανε υπ' όψιν του την επίδραση της νανοστοιβάδας αντικαθιστώντας τη θερμική αγωγιμότητα των σωματιδίων  $k_p$  από μία παράμετρο  $k_{pe}$  που βασίζεται στη λεγόμενη θεωρία του αποτελεσματικού μέσου [135]:

$$k_{pe} = \frac{[2(1-\gamma) + (1 + \beta)^3(1 + 2\gamma)\gamma]}{-(1-\gamma) + (1 + \beta)^3(1 + 2\gamma)} k_p$$

Όπου  $\gamma = k_{\text{layer}}/k_p$  ο λόγος της θερμικής αγωγιμότητας της στοιβάδας προς αυτή του σωματιδίου και  $\beta = h/r$  ο λόγος του πάχους της στοιβάδας προς την ακτίνα του σωματιδίου. Έτσι η εξίσωση Maxwell μπορεί να διαμορφωθεί ως εξής:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_{pe} + 2k_b + 2(k_{pe} - k_b)(1 + \beta)^3\phi}{k_{pe} + 2k_b - (k_{pe} - k_b)(1 + \beta)^3\phi} k_b.$$

Το τροποποιημένο μοντέλο μπορεί να προβλέψει την παρουσία πολύ λεπτών νανοστοιβάδων ιδιαίτερα όταν το νανοσωματίδιο έχει διάμετρο μικρότερη από 10 nm.

Συμπεραίνεται πως όσο μικρότερο είναι το σωματίδιο τόσο μεγαλύτερη είναι η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας και πως το μικρό μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να βελτιώσει τη σταθερότητα του εναιωρήματος.

Οι Yu και Choi [128] πρότειναν ένα τροποποιημένο Hamilton-Crosser μοντέλο για να συμπεριλάβουν τη διεπιφανειακή στοιβάδα για τα μη σφαιρικά σωματίδια.

$$k_{\text{eff}} = \left(1 + \frac{n\phi e_{\text{ff}} A}{1 - \phi e_{\text{ff}} A}\right) k_b$$

Όπου A ορίζεται ως εξής:

$$A = \frac{1}{3} \sum_{j=a,b,c} \frac{(k_{pj} - k_b)}{k_{pj} + (n-1)k_b}$$

Και

$$\phi e_{\text{ff}} = \frac{\sqrt{(a^2 + t)(b^2 + t)(c^2 + t)}}{\sqrt{abc}}$$

το οποίο είναι η ισοδύναμη συγκέντρωση όγκου των περίπλοκων ελλειψοειδών σωματιδίων των νανορευστών με περιβάλλουσες νανοστοιβάδες (a,b,c είναι οι ημιάξονες των σωματιδίων και  $a \geq b \geq c$ ). Με έναν γενικό παράγοντα n εμπειρικού σχήματος ( $n=3\Psi^{-\alpha}$ , α είναι μια εμπειρική παράμετρος και Ψ η σφαιρικότητα του σωματιδίου) το τροποποιημένο HC μοντέλο μπορεί να προβλέψει την θερμική αγωγιμότητα των ανθρακικών νανοσωλήνων σε ελαιώδη νανορευστά. Όμως δεν μπορεί να προβλέψει τη μη γραμμική συμπεριφορά της θερμικής αγωγιμότητας.

Ο Xue [136] παρουσίασε ένα μοντέλο που λαμβάνει υπ' όψιν του και τη διεπιφάνεια και τη θεωρία της μέσης πόλωσης:

$$9 \left(1 - \frac{\phi}{\lambda}\right) \frac{k_{\text{eff}} - k_b}{2k_{\text{eff}} + k_b} + \frac{\phi}{\lambda} \left[ \frac{k_{\text{eff}} - k_{c,x}}{k_{\text{eff}} + B_{2,x}(k_{c,x} - k_{\text{eff}})} + 4 \frac{k_{\text{eff}} - k_{c,y}}{2k_{\text{eff}} + (1 - B_{2,x})(k_{c,y} - k_{\text{eff}})} \right] = 0$$

Όπου  $\lambda = abc/[(a+t)(b+t)(c+t)]$ . Εδώ το  $a,b,c$  είναι οι ημιακτίνες των υποτιθέμενων ελλειπτικών σωματιδίων και  $t$  το πάχος του “κελύφους” του σωματιδίου.  $K_{c,j}$  είναι η διηλεκτρική σταθερά και  $B_{2,x}$  είναι ο παράγοντας εκπόλωσης κατά μήκος του άξονα  $x$  που προέρχεται από τη θεωρία της μέσης πόλωσης. Ο Xue ισχυρίζεται πως οι προβλέψεις του μοντέλου έρχονται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για τα νανορευστά των νανοσωλών σε ελαιώδη ρευστά με υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μη γραμμική συμπεριφορά με την προσθήκη των νανοσωλωτών σωματιδίων. Το μοντέλο όμως του Xue κρίθηκε ανακριβές καθώς σύμφωνα με τους Yu, Choi, Kim [128, 137], χρησιμοποίησε δύο λανθασμένες παραμέτρους.

Οι Xue και Xu [138] χρησιμοποίησαν το μοντέλο Bruggeman αντικαθιστώντας τη θερμική αγωγιμότητα των νανοσωματιδίων με την υποτιθέμενη αγωγιμότητα των αποκαλούμενων περίπλοκων νανοσωματιδίων που περιελάμβανε τη διεπιφάνεια του κελύφους μεταξύ των σωματιδίων και του βασικού υγρού.

$$\left(1 - \frac{\phi}{\alpha}\right) \frac{k_{\text{eff}} - k_b}{2k_{\text{eff}} + k_b} + \frac{\phi}{\alpha} \frac{(k_{\text{eff}} - k_2)(2k_2 + k_1) - \alpha(k_1 - k_2)(2k_2 + k_{\text{eff}})}{(2k_{\text{eff}} + k_2)(2k_2 + k_1) + 2\alpha(k_1 - k_2)(k_2 - k_{\text{eff}})} = 0$$

Όπου  $\phi$  και  $\phi/\alpha$  είναι τα κλάσματα όγκου των νανοσωματιδίων και των περίπλοκων νανοσωματιδίων αντίστοιχα.  $\alpha = (R/(R+t))^3$ ,  $R$  είναι η ακτίνα των νανοσωματιδίων και  $t$  το πάχος της διεπιφανειακής κάψας αντίστοιχα. Το μοντέλο μπορεί να εξηγήσει την εξάρτηση του μεγέθους από τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Τα θεωρητικά αποτελέσματα στη δραστική θερμική αγωγιμότητα του  $\text{CuO} / \text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CuO} / \text{EG}$  νανορευστών με τις διεπιφανειακή κάψα των σωματιδίων συμφωνούν με τα πειραματικά δεδομένα [139].

Ο Xie et al. [70] συνυπολόγισαν τη διεπιφανειακή στοιβάδα και τη γραμμική κατανομή της θερμικής αγωγιμότητας και πρότεινε ένα αποτελεσματικό μοντέλο που περιλάμβανε το πάχος της στοιβάδας, το κλάσμα όγκου και τις θερμικές αγωγιμότητες του ρευστού, των σωματιδίων και της νανοστοιβάδας:

$$k_{\text{eff}} = \left( 1 + 3\Theta\phi_T + \frac{3\Theta^2\phi_T^2}{1-\Theta\phi_T} \right) k_b$$

Με

$$\Theta = \frac{\beta_{1b}[(1+\gamma)^3 - \beta_{p1}/\beta_{b1}]}{(1+\gamma)^3 + 2\beta_{1b}\beta_{p1}}$$

$$\beta_{1b} = \frac{k_1 - k_b}{k_1 + 2k_b} \quad \beta_{p1} = \frac{k_p - k_1}{k_p + 2k_1} \quad \beta_{b1} = \frac{k_b - k_1}{k_b + 2k_1}$$

Όπου  $\gamma = \delta/r_p$  είναι ο λόγος του πάχους της νανοστοιβάδας και του νανοσωματιδίου,  $\delta$  είναι το πάχος της νανοστοιβάδας και  $r_p$  είναι η ακτίνα του νανοσωματιδίου.  $\phi_T$  είναι το τροποποιημένο συνολικό κλάσμα όγκου του κάθε αυτού νανοσωματιδίου και της νανοστοιβάδας,  $\phi_T = \phi(1+\gamma)^3$ . Εδώ το  $k_1$  είναι η μέση θερμική αγωγιμότητα της νανοστοιβάδας.

Μια άλλη τροποποίηση του μοντέλου του Maxwell είναι αυτή του Xuan [140] που υπολόγιζε την κίνηση κατά Brown ως βασικό παράγοντα και είναι η ακόλουθη:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_p + 2k_b - 2(k_b - k_p)\phi}{k_p + 2k_b + 2(k_b - k_p)\phi} k_b + \frac{\rho_p \phi c_p}{2} \sqrt{\frac{k_B T}{3\pi r_c \mu}}$$

Όπου η σταθερά Boltzmann  $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$  J/K,  $r_c$  είναι η σχετική ακτίνα των συσσωματωμάτων και εξαρτάται από τις διαστάσεις του μορφοκλασματικού συνόλου της δομής του συσσωματώματος. Οι θεωρητικές προβλέψεις αυτού του μοντέλου έρχονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, ειδικά όταν λαμβάνεται υπ' όψιν η επίδραση της συσσώρευσης των νανοσωματιδίων. Ωστόσο το μοντέλο αυτό μπορεί να είναι λανθασμένο εξαιτίας του δεύτερου όρου της εξίσωσης που περιέχει λανθασμένες μονάδες.

Οι Wang et al. [141] πρότειναν ένα μοντέλο μορφοκλασματικού συνόλου (fractal model) για την πρόβλεψη της θερμικής αγωγιμότητας βασισμένο στις προσεγγίσεις

της θεωρίας του δραστικού μέσου. Η θεωρία των μορφοκλασματικών συνόλων προτάθηκε αρχικά από τον Maldenbrot [142], έναν Γάλλο μαθηματικό. Μπορεί να περιγράψει την αταξία και την πιθανολογική προσέγγιση ενός συσσωματώματος καθώς και την πόλωση των σωματιδίων. Η αγωγιμότητα μετριέται ως εξής:

$$k_{\text{eff}} = \frac{(1-\phi) + 3\phi \int_0^{\infty} k_{c1}(r)n(r) / [k_{c1}(r) + 2k_b] dr}{(1-\phi) + 3\phi \int_0^{\infty} k_b(r)n(r) / (k_{c1}(r) + 2k_b) dr} k_b$$

Όπου  $k_{c1}(r)$  είναι η θερμική αγωγιμότητα των συσσωματώσεων των νανοσωματιδίων και  $n(r)$  είναι η συνάρτηση της κατανομής της ακτίνας. Συνυπολογίζοντας την επίδραση του μεγέθους και της επιφάνειας προσρόφησης των νανοσωματιδίων, τα αποτελέσματα του προτεινόμενου μοντέλου είναι σε συμφωνία με τα πειράματα για νανοσωματίδια  $\text{CuO}$  50nm διαλυμένα σε απιονισμένο νερό με συγκέντρωση σωματιδίων μικρότερη των 0.5% κατά όγκο.

Ένα κατανοητό μοντέλο που προήλθε από την εξίσωση των Stokes-Einstein προτάθηκε από τον Kumar [143] και δίνει ιδιαίτερη βάση στην επίδραση της θερμοκρασίας και της κίνησης Brown:

$$k_{\text{eff}} = k_b + c \frac{2k_b T}{\pi n d_p^2 k_b (1-\phi) r_p} \phi r_b k_b$$

Όπου το  $c$  είναι μια σταθερά,  $\nu$  είναι το δυναμικό ιξώδες του βασικού ρευστού και  $d_p$  είναι η διάμετρος των σωματιδίων. Εντούτοις, η εγκυρότητα του μοντέλου όσον αφορά το καθεστώς του μοριακού μεγέθους πρέπει να ερευνηθεί περαιτέρω και πιθανόν να μην είναι κατάλληλο για μεγάλες συγκεντρώσεις σωματιδίων όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους θα έχουν σαφή επίπτωση. Όμως και στην εξίσωση αυτή ο δεύτερος όρος της δεν έχει μονάδα για τη θερμική αγωγιμότητα.

Ο Bhattacharya [143] ανέπτυξε μια τεχνική για να υπολογίσει τη δραστική αγωγιμότητα χρησιμοποιώντας την κίνηση κατά Brown συνδυάζοντας την αγωγιμότητα του ρευστού και του σωματιδίου ως ακολούθως:

$$k_{\text{eff}} = \phi k_p + (1-\phi) k_b$$

Όπου το  $k_p$  αντικαθίσταται από τη δραστική συνεισφορά των σωματιδίων στη συνολική αγωγιμότητα του συστήματος ως ολοκλήρωμα,  $k_p = \frac{1}{k_b T^2 V}$

$\sum_j^n \langle Q(0)Q(j\Delta t) \rangle \Delta t$ ,  $k_b$  είναι η σταθερά Boltzmann,  $T$  είναι η θερμοκρασία,  $V$  είναι ο όγκος όλης της περιοχής,  $n$  είναι ο αριθμός των χρονικών διαστημάτων που χρησιμοποιούνται στην εξομοίωση,  $\Delta t$  είναι το κάθε χρονικό βήμα και  $\langle Q(0)Q(j\Delta t) \rangle$  είναι ο χρόνος συνάρτησης συσχέτισης του  $Q(t)$ ,  $Q(t)$  είναι ο τελεστής συνάρτησης. Όμως η μονάδα στο δεξιό μέρος της συνάρτησης δεν είναι W/mK δηλαδή μονάδα θερμικής αγωγιμότητας.

Οι Jang και Choi [131] κατασκεύασαν ένα νέο θεωρητικό μοντέλο, συνυπολογίστηκαν τέσσερις τρόποι μετάδοσης ενέργειας στα νανορευστά, όπως η σύγκρουση μεταξύ μορίων του βασικού ρευστού ( $k_b(1-\phi)$ ), η θερμική διάχυση των νανοσωματιδίων στα ρευστά ( $k_p\phi$ ), η σύγκρουση μεταξύ των νανοσωματιδίων εξαιτίας της κίνησης Brown η οποία αγνοήθηκε, και η θερμική αλληλεπίδραση των δυναμικών και διαδραστικών σωματιδίων μέσα στα μόρια του βασικού ρευστού. Η εξίσωση αυτή εκφράζεται ως ακολούθως:

$$k_{\text{eff}} = k_b(1-\phi) + k_p\phi + 3C \frac{d_b}{d_p} k_b \text{Re}_{d_p}^2 \text{Pr}\phi$$

Όπου  $h = (k_b/d_p) \text{Re}_{d_p}^2 \text{Pr}^2$  και  $\delta_T = \delta/P_r$  αντιπροσωπεύουν τον συντελεστή μετάδοσης της θερμότητας στη ροή των νανοσωματιδίων και το πάχος της θερμικής στιβάδας αντίστοιχα. Εδώ το  $\delta = 3d_b$  και  $d_b$  και  $d_p$  είναι η διάμετρος του μορίου του βασικού ρευστού και του νανοσωματιδίου αντίστοιχα.  $\text{Re}_{d_p}$  είναι ο αριθμός Reynolds που ορίζεται  $\text{Re}_{d_p} = (C_{RM} D_p/\nu)$ ,  $C$  είναι μια ποσοστιαία σταθερά,  $C_{RM}$  είναι η τυχαία ταχύτητα κίνησης των σωματιδίων και  $\nu$  είναι το δυναμικό ιξώδες του βασικού ρευστού,  $\text{Pr}$  είναι ο αριθμός Prandtl. Το μοντέλο θεωρήθηκε αρκετά επαρκές όμως

αγνοήθηκε τελικά η κίνηση κατά Brown και ίσως να μην είναι κατάλληλο για υψηλές τιμές θερμοκρασίας.

Ο Prasher [132] έλαβε υπ' όψιν του την κίνηση Brown και εσήγαγε τον συντελεστή  $h$  που σχετίζεται με τη μεταφορά θερμότητας και συμπεριέλαβε τη μετάδοση θερμότητας μέσω του ρευστού και των σωματιδίων:

$$k_{\text{eff}} = (1 + ARe^m Pr^{0.333} \phi) \left[ \frac{k_p + 2k_b + 2(k_p - k_b)\phi}{k_p + 2k_b - (k_p - k_b)\phi} \right] k_b$$

Όπου  $h = k_b / \alpha (1 + ARe^m Pr^{0.333} \phi)$ , το  $\alpha$  αναπαριστά την ακτίνα των νανοσωματιδίων, το  $A$  και το  $m$  είναι σταθερές. Ο αριθμός του Reynolds μπορεί να γραφεί ως εξής

$$Re = \frac{1}{\nu} \sqrt{\frac{18k_b T}{\pi \rho_p d_p}}$$

Το αποτέλεσμα ήταν ότι θεωρία και πειράματα ταίριαξαν σε μεγάλο βαθμό για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας υποθέτωντας πως  $m=2.6$  και  $2.4$  για  $\phi=4\%$  και  $\phi=1\%$  αντίστοιχα. Όμως κι εδώ ακόμη υπάρχει σφάλμα στη μονάδα της εξίσωσης του  $Re$ .

Ένα ακόμη μοντέλο προτάθηκε αυτή τη φορά από τους Κοο και Kleinstreuer με παράγοντες του τη δράση του μεγέθους του σωματιδίου, το κλάσμα όγκου, τη θερμοκρασία, ιδιότητες του βασικού ρευστού και του σωματιδίου βάσει της κίνησης Brown με αποτέλεσμα την παρακάτω εξίσωση:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_p + 2k_b + 2(k_p - k_b)\phi}{k_p + 2k_b - (k_p - k_b)\phi} k_b + 5 \times 10^4 \beta \phi \rho_p c_p \sqrt{\frac{k_B T}{\rho_p D}} f(T, \phi).$$

Το πρώτο μέρος της εξίσωσης είναι αυτούσιο με το μοντέλο Maxwell ενώ το δεύτερο μέρος συνυπολογίζει την κίνηση Brown η οποία προκαλεί την εξάρτηση της θερμοκρασίας από τη δραστική θερμική αγωγιμότητα.  $\rho_p$  είναι η πυκνότητα του σωματιδίου,  $c_p$  είναι η ειδική θερμότητα του σωματιδίου,  $k_b$  είναι η σταθερά Boltzmann,



T η θερμοκρασία του ρευστού και D η διάμετρος.  $f(T,\phi)=(-6.04\phi+0.4705)T+(1722.3\phi-134.63)$ . Παρόλα αυτά υπάρχουν δύο μικρά σφάλματα και στο μοντέλο αυτό. Πρώτον η μονάδα του δεύτερου όρου στο δεξί σκέλος της παραπάνω  $f(T,\phi)$  είναι χωρίς διαστάσεις ενώ ο πρώτος όρος είναι K. Επίσης δεν υπάρχει μονάδα θερμικής αγωγιμότητας για το δεύτερο μέρος της βασικής εξίσωσης.

Το αξιοσημείωτο είναι πως τα πιο πολλά μοντέλα αναπτύχθηκαν για σφαιρικά ή επιμήκη σωματίδια και όχι για νανοαυλωτά σωματίδια. Έτσι παρουσιάστηκε η ανάγκη για την ανάπτυξη των μοντέλων. Ο Nan et al. [144] παρουσίασαν μελέτη για την ερμηνεία της αγωγιμότητας σε συστήματα με ανθρακικούς νανοαυλούς (CNT). Η μελέτη αυτή προβλέπει πολύ υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα ακόμη και στη διαλυμένη μορφή των CNT εξαιτίας και της υψηλής τους αγωγιμότητας και του υψηλότερου λόγου διαστάσεων τους δηλαδή μήκος/διάμετρο. Αν και αποτελεσματικό το μοντέλο του Nan, δεν συνυπολογίζει τη θερμική αντίσταση κατά μήκος της διεπιφάνειας νανοαυλού/ρευστού, τη συσσωμάτωση και τη στρέβλωση των νανοαυλών.

Πρόσφατα λαμβάνοντας υπ' όψιν τον πολύ μεγάλο λόγο άξονα και διαστάσεων των CNTs, ο Xue πρότεινε ένα μοντέλο βασισμένο σε αυτό του Maxwell. Με δεδομένη συνάρτηση κατανομής  $P(B_j)=2$  η έκφραση του μοντέλου είναι

$$k_{\text{eff}} = k_b \frac{1-\phi + 2\phi \frac{k_p}{k_p-k_b} \ln \frac{k_p+k_b}{2k_b}}{1-\phi + 2\phi \frac{k_b}{k_p-k_b} \ln \frac{k_p+k_b}{2k_b}}$$

Ο Xue [145] επίσης παρουσίασε μοντέλο για τα CNTs χρησιμοποιώντας την διεπιφανειακή θερμική αντίσταση στη θεωρία της μέσης πόλωσης. Το προτεινόμενο μοντέλο περιλαμβάνει το μήκος, τη διάμετρο, τη συγκέντρωση, τη διεπιφανειακή αντίσταση και τη θερμική αγωγιμότητα των νανοαυλών και του βασικού ρευστού.

$$9(1-\phi) \frac{k_{\text{eff}}-k_b}{2k_{\text{eff}}+k_b} + \phi \left[ \frac{k_{\text{eff}}-k_{33}^c}{k_{\text{eff}}+0.14 \frac{d}{L} (k_{33}^c-k_{\text{eff}})} + 4 \frac{k_{\text{eff}}-k_{11}^c}{2k_{\text{eff}}+\frac{1}{2}(k_{11}^c-k_{\text{eff}})} \right] = 0$$

Όπου

$$k_{\pi} = \frac{k_c}{1 + \frac{2R_k k_c}{d}} \quad k_{\beta} = \frac{k_c}{1 + \frac{2R_k k_c}{L}}$$

Το μοντέλο προβλέπει πως το μεγάλο μήκος των ανθρακικών αυλών παίζει σπουδαίο ρόλο στην αύξηση της αγωγιμότητας ενώ η μεγάλη θερμική αντίσταση προκαλεί τη μείωσή της. Οι προβλέψεις του νέου μοντέλου συμφωνούν άριστα με τα πειραματικά δεδομένα.

Αν και έχουν προταθεί πολλά μοντέλα για την αγωγή θερμότητας υπάρχουν κάποια φαινόμενα που δεν μπορούν να ερμηνευθούν. Κανένα θεωρητικό μοντέλο στην έως τώρα βιβλιογραφία δεν είναι ικανοποιητικό γι' αυτό είναι απαραίτητο να αυξηθεί η πειραματική εργασία όλων των ερευνητών επί του θέματος.

### **5.5. Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα νανορευστών**

Τα ηλεκτροχημικά φαινόμενα σίγουρα επηρεάζουν την θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού μέσω της σταθερότητας και τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων. Για παράδειγμα, η ηλεκτροστατική απωστική δύναμη, η οποία περιγράφεται από το δυναμικό zeta-potential, είναι σημαντική για να αποφεύγεται η συσσωμάτωση και, επομένως, η καθίζηση των νανοσωματιδίων. Παρόλο που ορισμένα άρθρα ανασκόπησης [65,146] υποστηρίζουν ότι η χημεία της επιφάνειας των νανοσωματιδίων θα μπορούσε να είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού, υπάρχουν πολύ λίγες μελέτες που αναφέρθηκαν για τη μελέτη της επίδρασής της σχετικά με την ενισχυμένη θερμική αγωγιμότητα που εμφανίζουν.

Ο Xie et al. [147] έδειξαν ότι η απλή επεξεργασία με οξύ σε νανοσωλήνες άνθρακα ενίσχυσε τη σταθερότητα του εναιωρήματος νανοσωλήνων άνθρακα στο νερό. Αυτό είχε αποδοθεί στην υδροφοβική σε υδρόφιλη μετατροπή της φύσης της επιφάνειας λόγω της προσφόρησης ομάδων υδροξυλίου. Ο Patel et al. [55] ανέφεραν ότι νανορευστό αποτελούμενο από νανοσωματίδια χρυσού 4nm, με προσάρτηση μιας ομοιοπολικής αλυσίδας σε τολουόλιο ήταν περίπου 50 φορές λιγότερο αποτελεσματικό για τη μεταφορά θερμότητας από το γυμνό νανοσωματίδιο χρυσού με διάμετρο 10-20 nm στο νερό. Αυτό είναι αντίθετο με τις διαπιστώσεις του για την

επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων στην αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα [56,66].

Ο Lee et al. [148], διερεύνησαν την επίδραση των δυναμικών zeta-potential και το υδροδυναμικό μέγεθος (δηλ. την κινητικότητα σε αντίστοιχο μέγεθος) σχετικά με τη θερμική αγωγιμότητα. Μετρήθηκαν η υδροδυναμική διάμετρος του Cu και η θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών σε διαφορετικές τιμές pH. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η τιμή του pH επηρεάζει την θερμική απόδοση. Καθώς η τιμή του pH απομακρύνεται από το ισο-ηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων, τα κolloειδή σωματίδια γίνονται πιο σταθερά και τελικά μεταβάλλεται η θερμική αγωγιμότητα του ρευστού. Αυτοί υποστήριξαν ότι το φορτίο της επιφάνειας είναι ο κύριος υπεύθυνος για την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας του νανορευστού.

Ο Prasher et al. [149] μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης στην αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα. Ισχυρίστηκαν ότι η παρατηρούμενη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών μπορεί να εξηγηθεί από την κινητική συσσωμάτωσης. Επίσης ανέφεραν ότι η χημεία των κolloειδών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ερμηνεία της θερμικής αγωγιμότητας των νανορευστών.

## **5.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

### **5.6.1. Μεταφορά θερμότητας στα νανορευστά**

Σε σύγκριση με τα αναφερόμενα για την έρευνα στη θερμική αγωγιμότητα, έρευνες σχετικά με τη μεταφορά - μετάδοση θερμότητας και συναγωγής του νανορευστού σπανίζουν. Μια περίληψη από τις προηγούμενες μελέτες σχετικά με τη συναγωγή μεταφοράς θερμότητας από νανορευστά δίνεται στον πίνακα 4.

Οι Pak και Cho [94] πραγματοποίησαν πειράματα συναγωγής - μεταφοράς θερμότητας από τους τύπους νανορευστών, δηλαδή νανορευστά  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{TiO}_2$  διαλυμένα σε νερό, υπό συνθήκες τυρβώδους ροής. Αν και ο αριθμός Nusselt (Nu) βρέθηκε να αυξάνεται με το κλάσμα όγκου των σωματιδίων ο αριθμός Reynolds και ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας ( $\eta$ ) πράγματι μειώθηκε κατά 3-12%. Από την άλλη πλευρά, ο Eastman et al. [150] έδειξαν ότι με συγκέντρωση λιγότερο από 1% κατά όγκο του CuO νανοσωματιδίων, ο θερμοδυναμικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας του νερού στο πλαίσιο δυναμικών συνθηκών ροής αυξήθηκε περισσότερο από 15%.

Table 4  
Summary of forced convection heat transfer experimental studies of nanofluids

| Researchers       | Geometry/flow nature             | Nanofluids   | Findings  |
|-------------------|----------------------------------|--|---|
| Pak and Cho [49]  | Tube/turbulent                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13 nm), TiO <sub>2</sub> (27 nm)/water | At 3 vol%, the convective heat transfer coefficient ( <i>h</i> ) was 12% smaller than pure water for a given average fluid velocity |
| Xuan and Li [22]  | Tube/turbulent                   | Cu (<100 nm)/water   | A larger enhancement of <i>h</i> with volume fraction ( $\phi$ ) and Reynolds number ( <i>Re</i> ) was observed                     |
| Wen and Ding [77] | Tube/laminar                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13 nm)/water                           | Increased <i>h</i> with $\phi$ and Reynolds number was observed   |
| Ding et al. [53]  | Tube/laminar                     | CNT/water  | At 0.5 wt.%, <i>h</i> increased by more than 350% at <i>Re</i> = 800  |
| Heris et al. [78] | Circular tube/laminar            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20 nm), CuO (50–60 nm)/water           | <i>h</i> increase with $\phi$ and <i>Pe</i> . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> shows higher enhancement than that of CuO              |
| Lai et al. [79]   | Tube/laminar                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20 nm)/DIW                             | <i>Nu</i> increased 8% for $\phi = 0.01$ and <i>Re</i> = 270  |
| Jung et al. [80]  | Rectangular microchannel/laminar | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20 nm)/water                           | <i>h</i> increased 15% for $\phi = 0.018$   |

Σχήμα 5.6.1.

Τα πειραματικά αποτελέσματα των Xuan και Li [151] δείχνουν ότι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την ταχύτητα ροής και την ογκομετρική συγκέντρωση των σωματιδίων στο νανορευστό. Για παράδειγμα, για 2% κατά όγκο νανοσωματιδίων Cu σε νερό, ο αριθμός Nusselt αυξήθηκε κατά περίπου 60% που είναι υψηλότερος από αυτόν που είχε προβλέψει η εξίσωση Dittus-Boelter [152].

Οι Wen και Ding [153] παρουσίασαν αποτελέσματα που αφορούν τη μεταφορά θερμότητας των νανορευστών στην περιοχή εισόδου σε σωλήνα υπό συνθήκες στρωτής ροής. Τα πειράματα διεξήχθησαν για  $600 < Re < 2200$ . Τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι ο τοπικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας κυμαίνεται ανάλογα με τις παραμέτρους  $\phi$  και *Re*. Για παράδειγμα, για το  $\phi = 0,016$  και για  $x / D = 63$ , το τοπικό *h* ήταν 41% υψηλότερη για τα *Re* = 1050, και 47% υψηλότερα για *Re* = 1600, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα για καθαρό νερό. Η αύξηση ήταν ιδιαίτερα σημαντική στην είσοδο περιοχής και μειώθηκε με αξονική απόσταση. Η ίδια έρευνητική ομάδα [53] που διεξήγαγε αργότερα πειράματα μεταφοράς θερμότητας για τη CNT- που βασίζεται σε στρωτή ροή του νανορευστού και συνεχή συνθήκες ροής σε τοίχωμα θερμότητας. Παραδόξως, η μέγιστη αύξηση της συναγωγής συντελεστής μεταφοράς θερμότητας ήταν πιο από 350% σε *Re* = 800 και στο 0,5% κατά βάρος του CNT.

Ο Heris et al. [154] διερεύνησαν τη συναγωγή μεταφοράς θερμότητας από CuO και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O νανορευστά υπό συνθήκες στρωτής ροής μέσω ενός δακτυλιοειδούς

χαλκοσωλήνα. Στη μελέτη, ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας βρέθηκε να αυξάνει με αυξανόμενο κλάσμα όγκου των σωματιδίων, καθώς και τον Peclet αριθμό. Στα  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  νανορευστά κατέγραψε υψηλότερη ενίσχυση των συντελεστών μεταφοράς θερμότητας σε σύγκριση με το  $\text{CuO}/\text{H}_2\text{O}$  νανορευστά.

Ο Lai et al. [155] μελέτησαν τα  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20 nm) / DIW που διέρχεται από 1 χιλιοστό μεγέθους από ανοξειδωτο σωλήνα χάλυβα και υπόκειται σε συνεχή ροή θερμότητας τοίχου και χαμηλό αριθμό Reynolds ( $\text{Re} < 270$ ). Σε σύγκριση με το βασικό ρευστό, ο Nusselt αριθμός του παρόντος νανορευστού είχε μέγιστη ενίσχυση του 8% για 1% κατά όγκο νανοσωματιδίων σε  $\text{Re} = 270$ .

Ο Jung et al. [156] διεξήγαγαν επίσης πειράματα μεταφοράς θερμότητας για  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  νανορευστά σε ορθογώνιους μικροδιαύλους ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) κάτω από συνθήκες στρωτής ροής. Ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας αυξάνεται κατά περισσότερο από 32% για το 1,8% κατά όγκο των νανοσωματιδίων στα βασικά ρευστά. Ο αριθμός Nusselt αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού Reynolds στο καθεστώς παροχής στρωτής ροής ( $5 < \text{Re} < 300$ ). Με βάση τα αποτελέσματα, πρότεινε μια νέα συσχέτιση συναγωγής θερμότητας και μεταφοράς για νανορευστά σε μικροαγωγούς.

Η ανωτέρω επισκόπηση καταδεικνύει ότι τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν από διάφορες ομάδες ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό και οι περισσότερες από τις μελέτες παρουσιάζουν έλλειψη φυσικής εξήγησης για την τήρηση των αποτελεσμάτων τους. Ως εκ τούτου, περαιτέρω έρευνα σχετικά με τη μεταφορά θερμότητας συναγωγής του νανορευστού είναι αναγκαία.

### **5.6.2. Υπολογιστικές μελέτες για τη μεταφορά θερμότητας από νανορευστά**

Ο Xue et al. [157] ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν προσομοίωση μοριακής δυναμικής (MDS) για να προσδιορίσουν την επίδραση της ρευστής στοιβάδας για την διεπαφή υγρού-στερεού στη θερμική μεταφορά των νανορευστών. Είναι ενδιαφέρον, γιατί τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι η διαστρωμάτωση (layering) των υγρών ατόμων στο σύστημα υγρό-στερεό δεν έχει σημαντική επίπτωση στις θερμικές ιδιότητες των νανορευστών. Σημειώνεται ότι οι προσομοιώσεις τους έγιναν για ένα συγκεκριμένο πρότυπο σύστημα που αποτελείται από απλό μονο-ατομικό υγρό. Έτσι το μοντέλο τους δεν μπορεί να εφαρμοστεί σύνθετα ρευστά. Στην πραγματικότητα,

δεν υπάρχει καμία μελέτη, η οποία να επιβεβαιώνεται από κάποια πειραματικά αποτελέσματα.

Ο Bhattacharya et al. [158] ανέπτυξαν μια τεχνική για να υπολογίσουν την αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού χρησιμοποιώντας τη δυναμική προσομοίωση Brown. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων τους με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, έδειξε ότι η τεχνική τους προβλέπει τη θερμική αγωγιμότητα νανορευστών σε ένα καλό επίπεδο ακρίβειας. Δεν υπάρχει άλλη ερευνητική ομάδα που να δημοσίευσε οποιαδήποτε εργασία χρησιμοποιώντας την ίδια υπολογιστική τεχνική αν και ο Bhattacharya et al. ισχυρίστηκαν ότι έχει μικρότερο κόστος από το MDS.

Ο Xuan et al. [159] πρότειναν ένα Lattice Boltzmann μοντέλο για την προσομοίωση της ροής και μεταφοράς ενέργειας για τις διεργασίες στο εσωτερικό των νανορευστών. Έλαβαν υπ' όψιν τις εξωτερικές και εσωτερικές δυνάμεις που δρουν στο εναιώρημα νανοσωματιδίων και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και υγρών σωματιδίων. Υπολογίστηκαν κατανομές των αιωρούμενων νανοσωματιδίων μέσα στα νανορευστά. Με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, το συμπέρασμα που συνάγεται είναι ότι η διακύμανση του αριθμού Nusselt των νανορευστών κατά μήκος της κύριας κατεύθυνσης της ροής οφείλεται στην αστάθεια της κατανομής των νανοσωματιδίων. Απαιτούνται περαιτέρω μελέτες προκειμένου να εξεταστεί η χρήση της Lattice Boltzmann μέθοδου για να εξηγήσει την ανώμαλη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών.

Αρκετές προκαταρκτικές αριθμητικές μελέτες σχετικά με τις κινήσεις κατά τη μεταφορά θερμότητας από νανορευστά είχαν μελετηθεί από μία ερευνητική ομάδα με επικεφαλής τον Nguyen et al. [160-162]. Έδειξαν ότι τα νανορευστά μπορούσαν να βελτιώσουν σημαντικά την διανομή θερμότητας κατά τη ροή σωλήνα [160] και στην ακτινική ροή ανάμεσα σε δύο δίσκους [160-161]. Η υδροδυναμική και η θερμομηχανική στο  $Al_2O_3 / H_2O$  σε ένα ακτινικό σύστημα στρωτής ροής μελετήθηκαν αριθμητικά από τον Roy et al. [163]. Τα αποτελέσματά τους παρουσίασαν διπλάσια αύξηση στη μεταφορά θερμότητας για νανορευστό ογκομετρικής συγκέντρωσης 10%. Επίσης παρατήρησαν ότι το όριο της διατμητικής τάσης αυξάνεται με την αύξηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων. Για νανορευστά  $Al_2O_3 / H_2O$  / αιθυλενογλυκόλη τα αριθμητικά αποτελέσματα της Maiga et al. [160] έδειξαν ότι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων.

Ο Palm et al. [161] διερεύνησαν με αριθμητικές μεθόδους το πρόβλημα της στρωτής ροής εξαναγκασμένης συναγωγής των νανορευστών σε σχέση με τη θερμοκρασία. Βρήκαν ότι τα  $Al_2O_3 / H_2O$  νανορευστών με κλάσμα όγκου περίπου 4% μπορεί να προκαλέσουν κατά 25% αύξηση στη μέση τιμή του συντελεστή θερμικής μεταφοράς σε σύγκριση με το νερό μόνο. Σημαντικές διαφορές επίσης διαπιστώθηκαν κατά τη χρήση νανορευστών με σταθερά χαρακτηριστικά ανεξαρτήτως θερμοκρασίας έναντι νανορευστών με εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Η χρήση χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ακριβέστερων αριθμητικών προβλέψεων για μεταφορά θερμότητας με αντίστοιχη μείωση του διατμητικού στρες σε σύγκριση με τις προβλέψεις με σταθερές ιδιότητες.

Με βάση το μοντέλο του Khanafer et al. 'S [162], και λαμβάνοντας υπ' όψιν τη διασπορά σωματιδίων, οι Jou και Tzeng [164] διερεύνησαν αριθμητικά τη μεταφορά θερμότητας στο εσωτερικό νανορευστού σε δισδιάστατα ορθογωνικά περιβλήματα. Τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι η αύξηση του κλάσματος όγκου και τα χαρακτηριστικά της ροής μπορεί να προκαλέσει αύξηση του μέσου όρου του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας.

Παραπάνω παρουσιάσαμε τις πρόσφατες ερευνητικές μελέτες που διεξάγονται στα στατικά νανορευστά. Γενικά, τα νανορευστά δείχνουν άριστες ιδιότητες και είναι ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο για πολλαπλές εφαρμογές. Πολλά ενδιαφέροντα συμπεράσματα έχουν βγει, όμως είναι αναγκαίο να λυθούν αρκετά σοβαρά προβλήματα για κατανοητή και πλήρη εφαρμογή στη μηχανική.

Παρόλο που έχουν προετοιμαστεί πολλά συστήματα νανορευστών, δεν έχει αναπτυχθεί ειδικό σύστημα για εφαρμογή στη μηχανική. Για παράδειγμα δεν έχουν αναπτυχθεί νανορευστά με πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, μακροπρόθεσμη σταθερότητα και διηλεκτρικές ιδιότητες που θα μπορούσε να βρει εφαρμογή σε εξελιγμένα οχήματα ή μηχανές.

Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα των νανορευστών είναι θέμα-κλειδί για επιστημονικούς και πρακτικούς σκοπούς. Η σταθερότητα έως σήμερα είναι μικρής διάρκειας και θα πρέπει να βελτιωθεί κατά πολύ.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών πρέπει να διερευνηθεί συστηματικά. Οι μηχανισμοί είναι ακόμη άγνωστοι παρολες τις μεθόδους και τα μοντέλα που προτείνονται ως σήμερα.

Είτε υπάρχει γραμμική αύξηση της αγωγιμότητας είτε μη γραμμική πρέπει να διερευνηθεί λεπτομερώς.

Τέλος, δεν έχει αναπτυχθεί κοινό πλαίσιο μεταξύ των ερευνητών για την πειραματική έρευνα των νανορευστών, την προετοιμασία τους, τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας και την εκτίμηση της σταθερότητάς τους.

### **5.6.3. Σύνοψη και μελλοντικές εργασίες**

Από την ανωτέρω επισκόπηση, μπορεί να συνοψιστεί ότι τα νανορευστά εμφανίζουν αυξημένη θερμική αγωγιμότητα, η οποία αυξάνει με την αύξηση της ογκομετρικής συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων. Επανεξέταση των πειραματικών μελετών έδειξαν σαφώς την έλλειψη συμφωνίας στα αποτελέσματα των διαφόρων ερευνητικών ομάδων. Οι επιπτώσεις πολλών σημαντικών παραγόντων, όπως μέγεθος των σωματιδίων και σχήματα, συσσωμάτωση των σωματιδίων, η θερμοκρασία του υγρού, και η αποσύνδεση της επιφανειοδραστικής ουσίας για την αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα του νανορευστού δεν έχουν ερευνηθεί επαρκώς. Είναι επιτακτική ανάγκη να διενεργηθούν περισσότερες έρευνες για να μελετηθούν οι επιπτώσεις αυτών των παραγόντων σχετικά με την θερμική αγωγιμότητα σε ένα ευρύ φάσμα των νανορευστών.

Είναι πλέον διαπιστωμένο εμμέσως ότι τα υφιστάμενα κλασικά μοντέλα δεν μπορούν να εξηγήσουν την παρατηρούμενη αυξημένη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών. Ωστόσο, οι περισσότερες από τις πρόσφατα προτεινόμενες εξισώσεις περιέχουν μόνο έναν ή δύο χαρακτηριστικά των νανορευστών που επιδρούν στη μεταφορά θερμότητας. Επιπλέον, τα μοντέλα αυτά δεν επικυρώθηκαν με ένα ευρύ φάσμα πειραματικών δεδομένων. Υπάρχει, ως εκ τούτου ανάγκη να αναπτυχθούν σφαιρικότερα και γενικότερα μοντέλα, τα οποία βασίζονται στα χαρακτηριστικά, και μπορούν ρητά να εξηγήσουν την αυξημένη θερμική αγωγιμότητα. Το μέγεθος σωματιδίων, η διασπορά σωματιδίων και η συσσωμάτωση θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν στην ανάπτυξη ενός μοντέλου για τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών.

Αν και η θερμική διάχυση είναι σημαντική, πολύ λίγες εργασίες υπάρχουν στη βιβλιογραφία σχετικές με τον προσδιορισμό της πραγματικής θερμικής διάχυσης των νανορευστών. Τα υφιστάμενα κλασικά μοντέλα, επίσης, διαπιστώθηκε ότι ήταν σε θέση να προβλέψουν το ιξώδες των νανορευστών. Ως εκ τούτου, αναλυτικές μελέτες σχετικά με την ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων για τη θερμική διάχυση και το ιξώδες



του νανορευστού είναι ιδιαίτερα επιθυμητή. Επιπλέον, πρέπει να δρομολογηθούν μελέτες σχετικά με το χαρακτηρισμό του ιζώδους, τις ηλεκτροκινητικές ιδιότητες και τη συναγωγή και μεταφορά θερμότητας των νανορευστών.

Αν και ένας σημαντικός αριθμός εργασιών έχουν εκπονηθεί σχετικά με τα χαρακτηριστικά μεταφοράς της θερμότητας των νανορευστών, υπήρξε πολύ λίγη συμφωνία όσον αφορά τα δεδομένα από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες. Ως εκ τούτου, η ορθή εκτίμηση και ερμηνεία του φαινομένου πρέπει να προκύψει πιο συστηματικές πειραματικές μελέτες σχετικά με τις θερμοφυσικές ιδιότητες των νανορευστών.

Οι ερευνητικές προσπάθειες οι οποίες επικεντρώνονται στην εφαρμογή της τεχνολογίας νανορευστών σε προηγμένες τεχνικές ψύξης για πιο αποτελεσματική ψύξη των ηλεκτρονικών και microelectromechanical συστήματα (MEMS), καθώς και έρευνες σχετικά με σπρέι με ψύξη και η ροή των μικροδιαύλων νανορευστών θα αποτελέσει το μέλλον της θερμομηχανικής.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **6.1. ΟΡΓΑΝΑ- ΣΥΣΚΕΥΕΣ**

Για την παρασκευή των διαλυμάτων και τη μέτρηση του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συσκευές:

- Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.
- Μαγνητικός αναδευτήρας.
- Λουτρό υπερήχων (ultrasonic).
- Ρεόμετρο, Rheometer Scientific SR-200.

### **6.2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΕΟΜΕΤΡΟΥ**

Το όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ιξώδους των διαφόρων υλικών είναι το ρεόμετρο.

Το ρεόμετρο είναι μια εργαστηριακή συσκευή που χρησιμοποιείται για να μετρήσει κανείς και να υπολογίσει τον τρόπο με τον οποίο ένα ρευστό ρέει σαν αντίδραση στις εφαρμοζόμενες δυνάμεις. Χρησιμοποιείται για τα ρευστά εκείνα που δεν μπορούν να καθοριστούν από μια τιμή του ιξώδους και επομένως απαιτούν περισσότερες παραμέτρους για να μετρηθούν. Το ρεόμετρο υπολογίζει και μετρά τη ροή του ρευστού.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ρεομέτρων ανάλογα από τη γεωμετρία της εφαρμοσμένης πίεσης. Τα ρεόμετρα που εξετάζουν διατμητική πίεση (τάση) ονομάζονται ρεόμετρα διάτμησης (shear rheometers) ενώ αυτά που εξετάζουν τον μέσο όρο της τάσης ονομάζονται extensional ρεόμετρα.

Η λέξη ρεόμετρο προέρχεται από τα ελληνικά και σημαίνει μια συσκευή που μετρά τη ροή. Το 19<sup>ο</sup> αιώνα χρησιμοποιούταν συνήθως για συσκευές που μετρούσαν ηλεκτρικό ρεύμα έως ότου αντικαταστάθηκε από το γαλβανόμετρο και το αμπερόμετρο. Χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη μέτρηση της ροής των ρευστών, στην ιατρική πρακτική (ροή του αίματος) και σε έργα πολιτικών μηχανικών (ροή του ύδατος). Αυτή η τελευταία χρήση έμεινε μέχρι και το δεύτερο μισό του 20<sup>ου</sup> αιώνα σε μερικές περιοχές. Ακολουθώντας την εννοια του όρου ρεολογία ήρθε για να

εφαρμοστεί σε όργανα για τον υπολογισμό και την εξακρίβωση του χαρακτήρα παρά της ποσότητας ροής, και οι άλλες έννοιες είναι ξεπερασμένες.

Πιο κάτω παραθέτουμε εικόνες από το ρεόμετρο και τον ζυγό που χρησιμοποιήσαμε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μας:



Σχήμα 6.2.1. Ρεόμετρο



Σχήμα 6.2.2. Μέρη ρεομέτρου που χρησιμοποιούνται για μετρήσεις με τη μέθοδο Couette.



Σχήμα 6.2.3. Αναπόσπαστο κομμάτι της πειραματικής διάταξης του ρεομέτρου για τη ρύθμιση της



Σχήμα 6.2.4. Ηλεκτρονικός Ζυγός ακριβείας.

### **6.3. ΥΛΙΚΑ**

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων είναι τα εξής:

- Οξειδίο του χαλκού (CuO) της τάξεως περίπου 30 nm.
- Αιθυλενογλυκόλη 4.600 (MB) με 97% καθαρότητα.

### **6.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Χρησιμοποιήσαμε ως παράγοντα σταθερότητας τροποποιητή ιξώδους, αιθυλενογλυκόλη 4.600 (M.B) υλικό το οποίο είναι αδρανές. Η ζύγιση έγινε με ζυγό ακριβείας τύπου ABS220-4. Έτσι παρασκευάστηκαν διαλύματα CuO σε αιθυλενογλυκόλη η οποία είχε αναλυτική καθαρότητα 97%. Για την παρασκευή του κάθε διαλύματος αναδεύουμε τη διασπορά σε μαγνητικό αναδευτήρα με εφαρμογή ισχυρού μαγνητικού πεδίου για δύο ώρες. Στη συνέχεια αφού τοποθετήσουμε το παρασκεύασμα εντός κωνικής φιάλης το τοποθετούμε σε λουτρό υπερήχων (υψηλή ταχύτητα) για είκοσι ώρες έτσι ώστε να επιτύχουμε σπάσιμο των συσσωματωμάτων και ομοιόμορφη κατανομή των νανομορίων στο συνεχές υγρό.

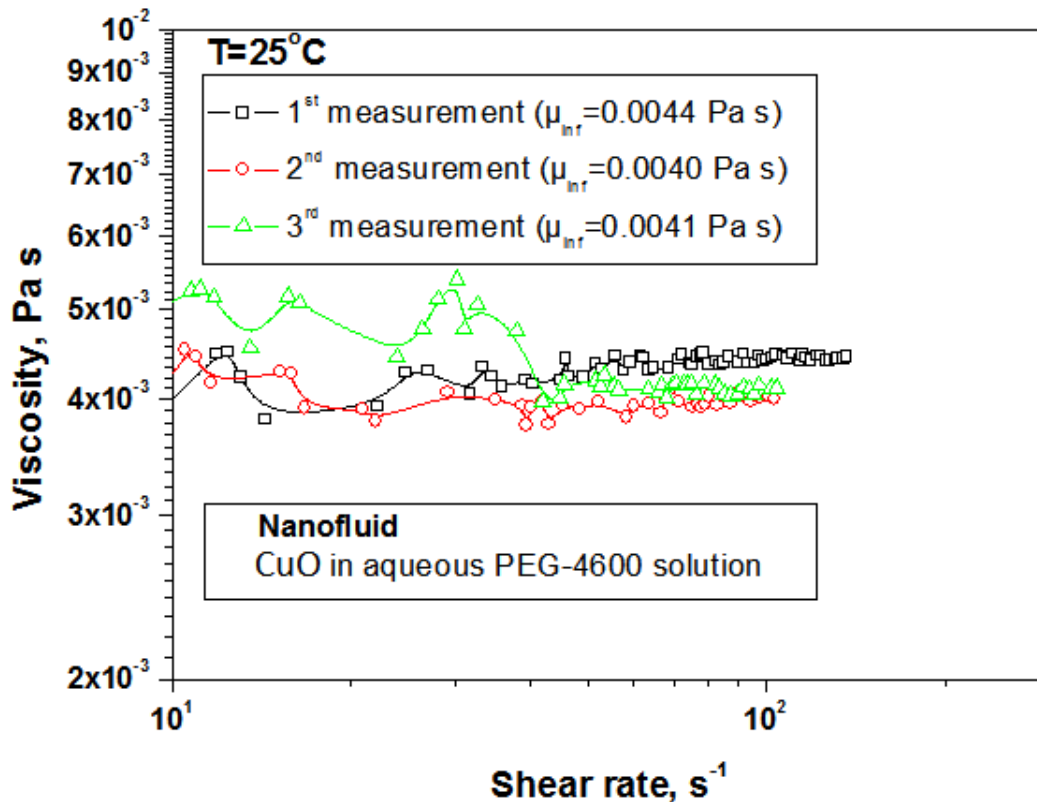
### **6.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Κατά τη διάρκεια της πρακτικής μας εργασίας λαμβάναμε ρεολογικές μετρήσεις ανά 20 ημέρες με στόχο τον έλεγχο της σταθερότητας της διασποράς δηλαδή μετρούσαμε το ιξώδες κάθε διαλύματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκεκριμένα σε 25 °C, 30 ° C, 45 ° C.

### 6.5.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Παραθέτουμε τις μετρήσεις τις οποίες αποκομήσαμε :

*Ø Μετρήσεις σε θερμοκρασία 25 °C.*



- Πρώτη μέτρηση μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| A/A | STRES (Pa) | ETA (Pa·sec) | RATE (sec <sup>-1</sup> ) | TEMP (□C) | CLOCK TIME (sec) |
|-----|------------|--------------|---------------------------|-----------|------------------|
| 1   | 0,0066459  | 0,018586     | 0,35758                   | 24,901    | 7749             |
| 2   | 0,011994   | 0,0057987    | 2,0684                    | 24,891    | 7759             |
| 3   | 0,015528   | 0,0032213    | 4,8205                    | 24,883    | 7769             |
| 4   | 0,031532   | 0,004859     | 6,4894                    | 24,879    | 7779             |
| 5   | 0,033318   | 0,0049478    | 6,7338                    | 24,876    | 7784             |

|    |          |           |        |        |      |
|----|----------|-----------|--------|--------|------|
| 6  | 0,034102 | 0,0046884 | 7,2737 | 24,875 | 7786 |
| 7  | 0,034525 | 0,0037735 | 9,1493 | 24,873 | 7787 |
| 8  | 0,05311  | 0,004471  | 11,879 | 24,862 | 7790 |
| 9  | 0,055813 | 0,004499  | 12,406 | 24,859 | 7794 |
| 10 | 0,055147 | 0,004226  | 13,049 | 24,862 | 7795 |
| 11 | 0,054592 | 0,003809  | 14,333 | 24,857 | 7796 |
| 12 | 0,087352 | 0,0039336 | 22,207 | 24,84  | 7797 |
| 13 | 0,10581  | 0,0042752 | 24,75  | 24,829 | 7808 |
| 14 | 0,11581  | 0,0042973 | 26,949 | 24,825 | 7813 |
| 15 | 0,12865  | 0,0040548 | 31,728 | 24,809 | 7816 |
| 16 | 0,14427  | 0,0043361 | 33,273 | 24,799 | 7826 |
| 17 | 0,14621  | 0,0042372 | 34,506 | 24,793 | 7831 |
| 18 | 0,14815  | 0,0041253 | 35,912 | 24,787 | 7834 |
| 19 | 0,16522  | 0,0041936 | 39,397 | 24,776 | 7837 |
| 20 | 0,16815  | 0,0041506 | 40,512 | 24,774 | 7843 |
| 21 | 0,18905  | 0,004199  | 45,023 | 24,771 | 7846 |
| 22 | 0,20387  | 0,0044276 | 46,044 | 24,77  | 7856 |
| 23 | 0,19734  | 0,0042374 | 46,572 | 24,772 | 7859 |
| 24 | 0,20814  | 0,0042253 | 49,262 | 24,773 | 7860 |
| 25 | 0,22601  | 0,0043749 | 51,659 | 24,78  | 7865 |
| 26 | 0,22815  | 0,0043123 | 52,907 | 24,786 | 7870 |
| 27 | 0,24843  | 0,0044491 | 55,839 | 24,793 | 7872 |
| 28 | 0,24814  | 0,0042989 | 57,723 | 24,803 | 7877 |
| 29 | 0,25895  | 0,0043785 | 59,141 | 24,803 | 7882 |
| 30 | 0,27379  | 0,0044541 | 61,469 | 24,816 | 7884 |
| 31 | 0,27572  | 0,0044404 | 62,094 | 24,819 | 7888 |
| 32 | 0,27363  | 0,0043074 | 63,526 | 24,825 | 7889 |
| 33 | 0,2796   | 0,0043229 | 64,679 | 24,824 | 7891 |
| 34 | 0,29645  | 0,00432   | 68,622 | 24,839 | 7893 |
| 35 | 0,31574  | 0,0044179 | 71,467 | 24,846 | 7898 |

|    |         |           |        |        |      |
|----|---------|-----------|--------|--------|------|
| 36 | 0,3229  | 0,0044646 | 72,326 | 24,85  | 7902 |
| 37 | 0,32484 | 0,0043704 | 74,327 | 24,855 | 7903 |
| 38 | 0,32678 | 0,00435   | 75,121 | 24,855 | 7907 |
| 39 | 0,3396  | 0,0044433 | 76,429 | 24,86  | 7908 |
| 40 | 0,34557 | 0,0044642 | 77,409 | 24,863 | 7910 |
| 41 | 0,35234 | 0,0044862 | 78,538 | 24,869 | 7911 |
| 42 | 0,34984 | 0,0043632 | 80,181 | 24,87  | 7912 |
| 43 | 0,36186 | 0,0043909 | 82,41  | 24,871 | 7913 |
| 44 | 0,3642  | 0,0043538 | 83,65  | 24,874 | 7915 |
| 45 | 0,3734  | 0,0043894 | 85,067 | 24,88  | 7917 |
| 46 | 0,3846  | 0,0044449 | 86,526 | 24,884 | 7918 |
| 47 | 0,3934  | 0,0043882 | 89,649 | 24,884 | 7919 |
| 48 | 0,41025 | 0,0044779 | 91,615 | 24,892 | 7921 |
| 49 | 0,40815 | 0,0043765 | 93,261 | 24,893 | 7923 |
| 50 | 0,41856 | 0,0043747 | 95,677 | 24,902 | 7924 |
| 51 | 0,43339 | 0,0044562 | 97,256 | 24,904 | 7926 |
| 52 | 0,43533 | 0,0044047 | 98,834 | 24,906 | 7927 |
| 53 | 0,44372 | 0,0044152 | 100,5  | 24,909 | 7928 |
| 54 | 0,45291 | 0,0044363 | 102,09 | 24,916 | 7929 |
| 55 | 0,46614 | 0,0044681 | 104,33 | 24,917 | 7932 |
| 56 | 0,47492 | 0,0044568 | 106,56 | 24,919 | 7933 |
| 57 | 0,4821  | 0,0044319 | 108,78 | 24,922 | 7935 |
| 58 | 0,49775 | 0,0044794 | 111,12 | 24,929 | 7936 |
| 59 | 0,5017  | 0,004402  | 113,97 | 24,932 | 7938 |
| 60 | 0,51573 | 0,0044665 | 115,47 | 24,94  | 7940 |
| 61 | 0,52009 | 0,0044369 | 117,22 | 24,943 | 7941 |
| 62 | 0,52363 | 0,0044035 | 118,91 | 24,942 | 7942 |
| 63 | 0,54129 | 0,0044559 | 121,48 | 24,95  | 7943 |
| 64 | 0,5509  | 0,0044586 | 123,56 | 24,955 | 7945 |
| 65 | 0,55565 | 0,0044086 | 126,04 | 24,962 | 7946 |



|           |         |           |        |        |      |
|-----------|---------|-----------|--------|--------|------|
| <b>66</b> | 0,56364 | 0,0044071 | 127,89 | 24,963 | 7948 |
| <b>67</b> | 0,57766 | 0,0044153 | 130,83 | 24,969 | 7949 |
| <b>68</b> | 0,58605 | 0,0044287 | 132,33 | 24,971 | 7951 |
| <b>69</b> | 0,59887 | 0,004423  | 135,4  | 24,976 | 7952 |
| <b>70</b> | 0,60766 | 0,0044429 | 136,77 | 24,977 | 7954 |

- Δεύτερη μέτρηση, είκοσι ημέρες μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| <b>A/A</b> | <b>STRES (Pa)</b> | <b>ETA (Pa-sec)</b> | <b>RATE (sec<sup>-1</sup>)</b> | <b>TEMP (□C)</b> | <b>CLOCK TIME (sec)</b> |
|------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|
| <b>1</b>   | 0,0053802         | 0,006088            | 0,88374                        | 25,796           | 20001                   |
| <b>2</b>   | 0,0091806         | 0,0030152           | 3,0448                         | 25,71            | 20011                   |
| <b>3</b>   | 0,025034          | 0,0049081           | 5,1005                         | 25,631           | 20020                   |
| <b>4</b>   | 0,028341          | 0,0053106           | 5,3366                         | 25,616           | 20028                   |
| <b>5</b>   | 0,030649          | 0,005017            | 6,109                          | 25,595           | 20031                   |
| <b>6</b>   | 0,032862          | 0,0037382           | 8,7909                         | 25,554           | 20033                   |
| <b>7</b>   | 0,04761           | 0,0045196           | 10,534                         | 25,52            | 20038                   |
| <b>8</b>   | 0,048805          | 0,0044467           | 10,975                         | 25,511           | 20042                   |
| <b>9</b>   | 0,048267          | 0,004159            | 11,605                         | 25,503           | 20043                   |
| <b>10</b>  | 0,065223          | 0,0042813           | 15,234                         | 25,457           | 20044                   |
| <b>11</b>  | 0,067452          | 0,0042574           | 15,843                         | 25,445           | 20048                   |
| <b>12</b>  | 0,065447          | 0,0039123           | 16,728                         | 25,439           | 20049                   |
| <b>13</b>  | 0,081621          | 0,0039068           | 20,892                         | 25,404           | 20050                   |
| <b>14</b>  | 0,083559          | 0,0037878           | 22,06                          | 25,398           | 20054                   |
| <b>15</b>  | 0,11835           | 0,0040651           | 29,115                         | 25,329           | 20057                   |
| <b>16</b>  | 0,14025           | 0,0039999           | 35,065                         | 25,234           | 20065                   |
| <b>17</b>  | 0,15345           | 0,0039391           | 38,957                         | 25,154           | 20074                   |
| <b>18</b>  | 0,14815           | 0,0037507           | 39,499                         | 25,138           | 20084                   |
| <b>19</b>  | 0,15734           | 0,003916            | 40,179                         | 25,13            | 20086                   |
| <b>20</b>  | 0,16734           | 0,0039746           | 42,103                         | 25,103           | 20087                   |

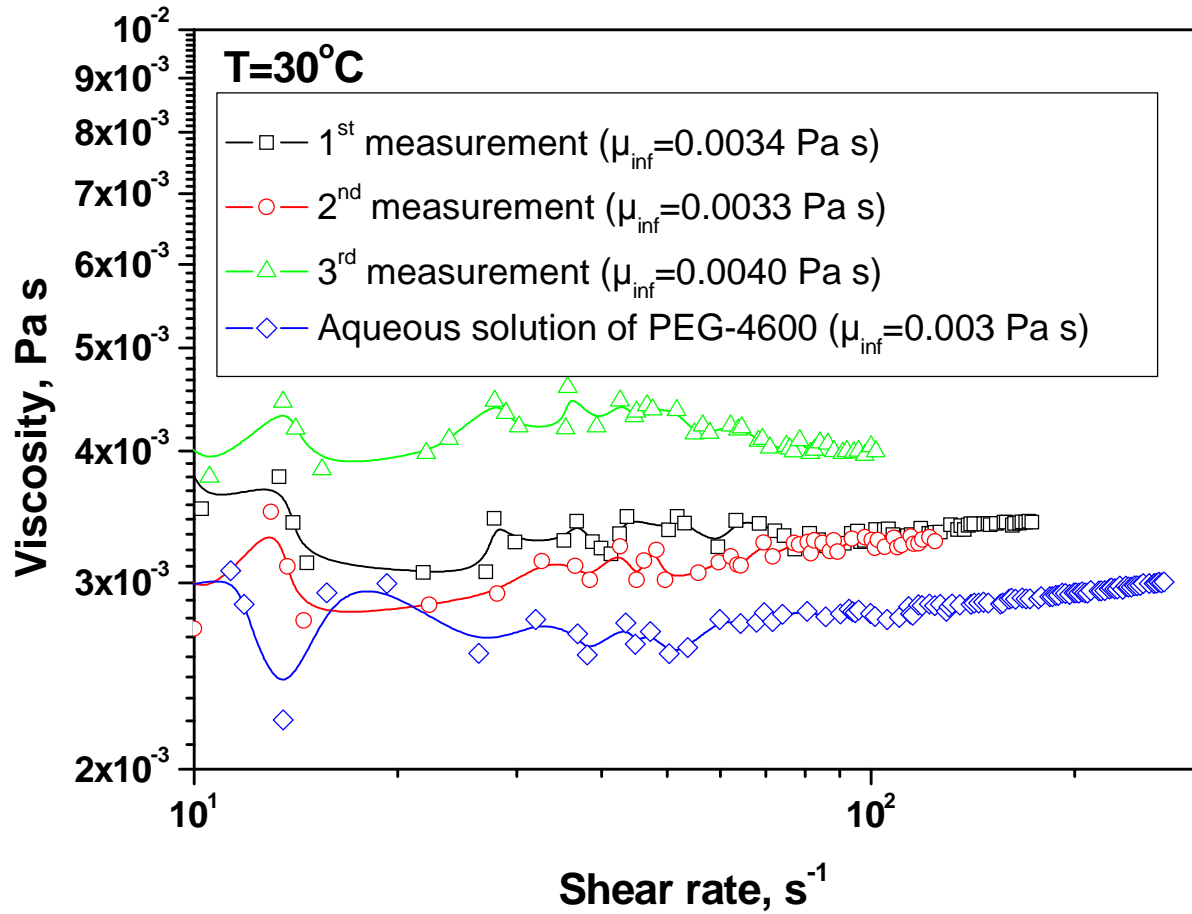
|    |         |           |        |        |       |
|----|---------|-----------|--------|--------|-------|
| 21 | 0,16202 | 0,0037561 | 43,137 | 25,088 | 20090 |
| 22 | 0,18008 | 0,0039462 | 45,635 | 25,059 | 20092 |
| 23 | 0,19008 | 0,0039053 | 48,672 | 25,035 | 20095 |
| 24 | 0,20774 | 0,0039744 | 52,27  | 24,982 | 20098 |
| 25 | 0,22261 | 0,0038204 | 58,27  | 24,891 | 20103 |
| 26 | 0,23621 | 0,0039318 | 60,077 | 24,857 | 20114 |
| 27 | 0,25184 | 0,0039518 | 63,728 | 24,786 | 20118 |
| 28 | 0,25772 | 0,0038691 | 66,608 | 24,722 | 20125 |
| 29 | 0,27225 | 0,0040123 | 67,854 | 24,694 | 20133 |
| 30 | 0,27742 | 0,0040238 | 68,945 | 24,671 | 20137 |
| 31 | 0,27935 | 0,0040225 | 69,447 | 24,661 | 20139 |
| 32 | 0,28008 | 0,0039938 | 70,129 | 24,65  | 20140 |
| 33 | 0,28363 | 0,0039811 | 71,244 | 24,634 | 20141 |
| 34 | 0,29645 | 0,0039287 | 75,459 | 24,593 | 20143 |
| 35 | 0,30363 | 0,0039485 | 76,899 | 24,567 | 20148 |
| 36 | 0,30557 | 0,0039266 | 77,82  | 24,556 | 20150 |
| 37 | 0,31154 | 0,0039512 | 78,845 | 24,545 | 20151 |
| 38 | 0,32234 | 0,0040228 | 80,129 | 24,538 | 20152 |
| 39 | 0,3271  | 0,0039462 | 82,89  | 24,511 | 20154 |
| 40 | 0,34436 | 0,0039546 | 87,08  | 24,475 | 20156 |
| 41 | 0,35839 | 0,0040558 | 88,365 | 24,467 | 20161 |
| 42 | 0,36677 | 0,0040655 | 90,215 | 24,447 | 20163 |
| 43 | 0,36831 | 0,0040355 | 91,267 | 24,437 | 20164 |
| 44 | 0,3767  | 0,0040521 | 92,963 | 24,421 | 20166 |
| 45 | 0,37581 | 0,0039782 | 94,467 | 24,414 | 20167 |
| 46 | 0,38662 | 0,0040326 | 95,873 | 24,392 | 20168 |
| 47 | 0,39339 | 0,0040163 | 97,95  | 24,382 | 20170 |
| 48 | 0,40339 | 0,0040597 | 99,363 | 24,375 | 20171 |
| 49 | 0,40856 | 0,0040352 | 101,25 | 24,358 | 20172 |
| 50 | 0,41412 | 0,0040056 | 103,38 | 24,351 | 20174 |

- Τρίτη μέτρηση, σαράντα μέρες μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| <b>A/A</b> | <b>STRES (Pa)</b> | <b>ETA (Pa-sec)</b> | <b>RATE (sec<sup>-1</sup>)</b> | <b>TEMP (□C)</b> | <b>CLOCK TIME (sec)</b> |
|------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|
| 1          | 0,0060092         | 0,0064639           | 0,92965                        | 24,62            | 21113                   |
| 2          | 0,014317          | 0,0051886           | 2,7592                         | 24,668           | 21123                   |
| 3          | 0,023146          | 0,0062847           | 3,683                          | 24,684           | 21134                   |
| 4          | 0,025664          | 0,0065583           | 3,9132                         | 24,697           | 21139                   |
| 5          | 0,032374          | 0,006497            | 4,9828                         | 24,707           | 21140                   |
| 6          | 0,041995          | 0,0068065           | 6,1699                         | 24,72            | 21143                   |
| 7          | 0,038546          | 0,0047501           | 8,1148                         | 24,732           | 21146                   |
| 8          | 0,056245          | 0,0052341           | 10,746                         | 24,751           | 21149                   |
| 9          | 0,058667          | 0,0052581           | 11,157                         | 24,757           | 21154                   |
| 10         | 0,06058           | 0,0051505           | 11,762                         | 24,763           | 21155                   |
| 11         | 0,061567          | 0,0045484           | 13,536                         | 24,771           | 21156                   |
| 12         | 0,080903          | 0,0051653           | 15,663                         | 24,774           | 21159                   |
| 13         | 0,08317           | 0,0050799           | 16,373                         | 24,777           | 21161                   |
| 14         | 0,10614           | 0,0044368           | 23,923                         | 24,811           | 21162                   |
| 15         | 0,12541           | 0,0047569           | 26,363                         | 24,832           | 21172                   |
| 16         | 0,14347           | 0,0051223           | 28,008                         | 24,842           | 21176                   |
| 17         | 0,16264           | 0,0053861           | 30,196                         | 24,849           | 21180                   |
| 18         | 0,14734           | 0,0047538           | 30,995                         | 24,852           | 21186                   |
| 19         | 0,1654            | 0,0050607           | 32,683                         | 24,858           | 21188                   |
| 20         | 0,18026           | 0,0047367           | 38,057                         | 24,882           | 21191                   |
| 21         | 0,16747           | 0,003978            | 42,099                         | 24,894           | 21201                   |
| 22         | 0,18009           | 0,0040072           | 44,941                         | 24,899           | 21206                   |
| 23         | 0,19008           | 0,0041495           | 45,809                         | 24,901           | 21211                   |
| 24         | 0,21659           | 0,0041923           | 51,663                         | 24,92            | 21212                   |
| 25         | 0,21814           | 0,0041334           | 52,776                         | 24,922           | 21220                   |

|    |         |           |        |        |       |
|----|---------|-----------|--------|--------|-------|
| 26 | 0,22734 | 0,0042494 | 53,5   | 24,928 | 21223 |
| 27 | 0,22928 | 0,0041334 | 55,47  | 24,93  | 21224 |
| 28 | 0,23121 | 0,0040891 | 56,544 | 24,939 | 21226 |
| 29 | 0,25976 | 0,0041001 | 63,355 | 24,954 | 21228 |
| 30 | 0,26935 | 0,0040762 | 66,078 | 24,964 | 21238 |
| 31 | 0,27694 | 0,0041427 | 66,849 | 24,975 | 21242 |
| 32 | 0,27363 | 0,004015  | 68,152 | 24,981 | 21244 |
| 33 | 0,28766 | 0,0041422 | 69,445 | 24,983 | 21246 |
| 34 | 0,29323 | 0,0041633 | 70,432 | 24,991 | 21248 |
| 35 | 0,30243 | 0,0041608 | 72,684 | 24,996 | 21249 |
| 36 | 0,30557 | 0,00415   | 73,631 | 25,005 | 21251 |
| 37 | 0,31154 | 0,0041623 | 74,847 | 25,007 | 21252 |
| 38 | 0,30904 | 0,0040438 | 76,424 | 25,012 | 21254 |
| 39 | 0,3267  | 0,0041594 | 78,545 | 25,018 | 21255 |
| 40 | 0,34154 | 0,0041488 | 82,322 | 25,022 | 21257 |
| 41 | 0,34387 | 0,0041183 | 83,499 | 25,03  | 21261 |
| 42 | 0,34541 | 0,0040539 | 85,204 | 25,033 | 21262 |
| 43 | 0,35299 | 0,0040407 | 87,358 | 25,039 | 21264 |
| 44 | 0,3642  | 0,0040561 | 89,791 | 25,043 | 21265 |
| 45 | 0,37662 | 0,0041191 | 91,432 | 25,046 | 21267 |
| 46 | 0,3846  | 0,004101  | 93,783 | 25,053 | 21269 |
| 47 | 0,38815 | 0,0040569 | 95,677 | 25,061 | 21270 |
| 48 | 0,40339 | 0,0041416 | 97,401 | 25,066 | 21272 |
| 49 | 0,41985 | 0,0041165 | 101,99 | 25,074 | 21273 |
| 50 | 0,42823 | 0,0041151 | 104,06 | 25,085 | 21276 |

**Ο Μετρήσεις σε θερμοκρασία 30 °C.**



- Πρώτη μέτρηση μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| A/A | STRES (Pa) | ETA (Pa-sec) | RATE (sec <sup>-1</sup> ) | TEMP (°C) | CLOCK TIME (sec) |
|-----|------------|--------------|---------------------------|-----------|------------------|
| 1   | 0,0059205  | 0,0088056    | 0,67235                   | 32,311    | 9686             |
| 2   | 0,0078835  | 0,0027909    | 2,8247                    | 32,404    | 9696             |
| 3   | 0,024229   | 0,0042297    | 5,7282                    | 32,484    | 9706             |
| 4   | 0,022302   | 0,0030578    | 7,2934                    | 32,545    | 9717             |
| 5   | 0,038969   | 0,0040213    | 9,6908                    | 32,59     | 9723             |
| 6   | 0,03619    | 0,0035231    | 10,272                    | 32,6      | 9729             |
| 7   | 0,050462   | 0,003778     | 13,357                    | 32,631    | 9731             |
| 8   | 0,047926   | 0,0034196    | 14,015                    | 32,645    | 9737             |
| 9   | 0,046001   | 0,0031329    | 14,683                    | 32,651    | 9739             |

|    |          |           |        |        |      |
|----|----------|-----------|--------|--------|------|
| 10 | 0,066951 | 0,0030694 | 21,812 | 32,72  | 9740 |
| 11 | 0,08301  | 0,0030723 | 27,019 | 32,77  | 9750 |
| 12 | 0,095808 | 0,0034515 | 27,759 | 32,782 | 9761 |
| 13 | 0,097745 | 0,0032791 | 29,809 | 32,801 | 9762 |
| 14 | 0,11581  | 0,0032894 | 35,208 | 32,838 | 9766 |
| 15 | 0,12621  | 0,0034304 | 36,791 | 32,847 | 9775 |
| 16 | 0,12734  | 0,0032827 | 38,79  | 32,86  | 9778 |
| 17 | 0,12928  | 0,0032359 | 39,951 | 32,861 | 9781 |
| 18 | 0,13202  | 0,0031956 | 41,314 | 32,866 | 9784 |
| 19 | 0,14202  | 0,003336  | 42,573 | 32,871 | 9786 |
| 20 | 0,15122  | 0,0034637 | 43,657 | 32,876 | 9788 |
| 21 | 0,16897  | 0,0033648 | 50,218 | 32,888 | 9789 |
| 22 | 0,17928  | 0,0034661 | 51,724 | 32,892 | 9796 |
| 23 | 0,18122  | 0,0034173 | 53,03  | 32,9   | 9798 |
| 24 | 0,19272  | 0,0032449 | 59,392 | 32,918 | 9799 |
| 25 | 0,21732  | 0,0034376 | 63,219 | 32,928 | 9806 |
| 26 | 0,23388  | 0,0034144 | 68,5   | 32,938 | 9812 |
| 27 | 0,24258  | 0,0033587 | 72,225 | 32,954 | 9819 |
| 28 | 0,24735  | 0,0033233 | 74,428 | 32,959 | 9825 |
| 29 | 0,24928  | 0,0032286 | 77,208 | 32,971 | 9829 |
| 30 | 0,27107  | 0,0033402 | 81,154 | 32,981 | 9832 |
| 31 | 0,27571  | 0,0032937 | 83,708 | 32,987 | 9839 |
| 32 | 0,27807  | 0,0032563 | 85,392 | 32,989 | 9843 |
| 33 | 0,28     | 0,0032519 | 86,103 | 32,988 | 9846 |
| 34 | 0,29845  | 0,0032678 | 91,332 | 32,999 | 9847 |
| 35 | 0,31291  | 0,0033405 | 93,673 | 32,999 | 9853 |
| 36 | 0,32088  | 0,003355  | 95,643 | 32,993 | 9856 |
| 37 | 0,31678  | 0,0032813 | 96,541 | 32,992 | 9860 |
| 38 | 0,32234  | 0,003292  | 97,916 | 33     | 9861 |
| 39 | 0,34282  | 0,0033697 | 101,74 | 33     | 9863 |

|    |         |           |        |        |      |
|----|---------|-----------|--------|--------|------|
| 40 | 0,35283 | 0,0033698 | 104,7  | 33,001 | 9867 |
| 41 | 0,35798 | 0,003373  | 106,13 | 32,998 | 9870 |
| 42 | 0,35911 | 0,0033295 | 107,86 | 32,997 | 9872 |
| 43 | 0,37074 | 0,0033095 | 112,02 | 32,992 | 9873 |
| 44 | 0,3767  | 0,0033254 | 113,28 | 32,992 | 9877 |
| 45 | 0,38226 | 0,0033319 | 114,73 | 32,993 | 9879 |
| 46 | 0,40031 | 0,0033799 | 118,44 | 32,988 | 9880 |
| 47 | 0,4071  | 0,0033413 | 121,84 | 32,987 | 9884 |
| 48 | 0,41065 | 0,0033369 | 123,06 | 32,988 | 9888 |
| 49 | 0,41621 | 0,0033462 | 124,38 | 32,984 | 9889 |
| 50 | 0,4246  | 0,0033513 | 126,7  | 32,982 | 9890 |
| 51 | 0,4467  | 0,0034042 | 131,22 | 32,979 | 9892 |
| 52 | 0,45265 | 0,0033681 | 134,39 | 32,973 | 9896 |
| 53 | 0,46186 | 0,0033978 | 135,93 | 32,971 | 9899 |
| 54 | 0,46339 | 0,0033697 | 137,52 | 32,969 | 9900 |
| 55 | 0,47379 | 0,0034009 | 139,31 | 32,966 | 9902 |
| 56 | 0,47936 | 0,0034101 | 140,57 | 32,957 | 9903 |
| 57 | 0,48412 | 0,0034098 | 141,98 | 32,956 | 9905 |
| 58 | 0,50137 | 0,0034118 | 146,95 | 32,953 | 9906 |
| 59 | 0,50895 | 0,0034125 | 149,14 | 32,949 | 9909 |
| 60 | 0,51169 | 0,0034045 | 150,3  | 32,946 | 9912 |
| 61 | 0,52371 | 0,0034132 | 153,44 | 32,941 | 9913 |
| 62 | 0,53895 | 0,0034237 | 157,42 | 32,937 | 9915 |
| 63 | 0,5429  | 0,0034234 | 158,59 | 32,932 | 9918 |
| 64 | 0,55009 | 0,0033991 | 161,83 | 32,927 | 9919 |
| 65 | 0,55686 | 0,0034135 | 163,14 | 32,925 | 9921 |
| 66 | 0,56726 | 0,0034157 | 166,08 | 32,921 | 9923 |
| 67 | 0,57323 | 0,0034252 | 167,36 | 32,916 | 9925 |
| 68 | 0,58001 | 0,0034232 | 169,44 | 32,906 | 9926 |
| 69 | 0,58759 | 0,00343   | 171,31 | 32,906 | 9927 |

|           |         |           |        |        |      |
|-----------|---------|-----------|--------|--------|------|
| <b>70</b> | 0,59194 | 0,0034237 | 172,89 | 32,903 | 9929 |
|-----------|---------|-----------|--------|--------|------|

- Δεύτερη μέτρηση, είκοσι μέρες μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| <b>A/A</b> | <b>STRES (Pa)</b> | <b>ETA (Pa-sec)</b> | <b>RATE (sec<sup>-1</sup>)</b> | <b>TEMP (°C)</b> | <b>CLOCK TIME (sec)</b> |
|------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|
| <b>1</b>   | 0,009235          | 0,0052871           | 1,7467                         | 33,235           | 17795                   |
| <b>2</b>   | 0,013485          | 0,0057237           | 2,356                          | 33,174           | 17804                   |
| <b>3</b>   | 0,01545           | 0,0039607           | 3,9009                         | 33,103           | 17810                   |
| <b>4</b>   | 0,028819          | 0,0035944           | 8,0176                         | 32,973           | 17816                   |
| <b>5</b>   | 0,031617          | 0,0037416           | 8,45                           | 32,95            | 17826                   |
| <b>6</b>   | 0,027152          | 0,0027166           | 9,9949                         | 32,911           | 17827                   |
| <b>7</b>   | 0,045503          | 0,0035015           | 12,995                         | 32,848           | 17831                   |
| <b>8</b>   | 0,042774          | 0,003111            | 13,749                         | 32,833           | 17836                   |
| <b>9</b>   | 0,040156          | 0,0027649           | 14,523                         | 32,818           | 17837                   |
| <b>10</b>  | 0,063722          | 0,0028609           | 22,274                         | 32,685           | 17838                   |
| <b>11</b>  | 0,082177          | 0,0029305           | 28,042                         | 32,565           | 17848                   |
| <b>12</b>  | 0,10269           | 0,0031464           | 32,636                         | 32,457           | 17859                   |
| <b>13</b>  | 0,11388           | 0,0031119           | 36,593                         | 32,315           | 17869                   |
| <b>14</b>  | 0,11611           | 0,00302             | 38,447                         | 32,254           | 17878                   |
| <b>15</b>  | 0,13833           | 0,0032479           | 42,589                         | 32,127           | 17884                   |
| <b>16</b>  | 0,1361            | 0,0030193           | 45,078                         | 32,039           | 17894                   |
| <b>17</b>  | 0,1454            | 0,0031478           | 46,192                         | 32,009           | 17900                   |
| <b>18</b>  | 0,1554            | 0,0032221           | 48,231                         | 31,966           | 17902                   |
| <b>19</b>  | 0,15009           | 0,00302             | 49,699                         | 31,929           | 17907                   |
| <b>20</b>  | 0,1706            | 0,0030666           | 55,633                         | 31,81            | 17910                   |
| <b>21</b>  | 0,18703           | 0,0031353           | 59,652                         | 31,679           | 17920                   |
| <b>22</b>  | 0,19732           | 0,0031784           | 62,081                         | 31,617           | 17928                   |
| <b>23</b>  | 0,19815           | 0,0031214           | 63,479                         | 31,577           | 17934                   |
| <b>24</b>  | 0,20008           | 0,0031149           | 64,235                         | 31,568           | 17937                   |



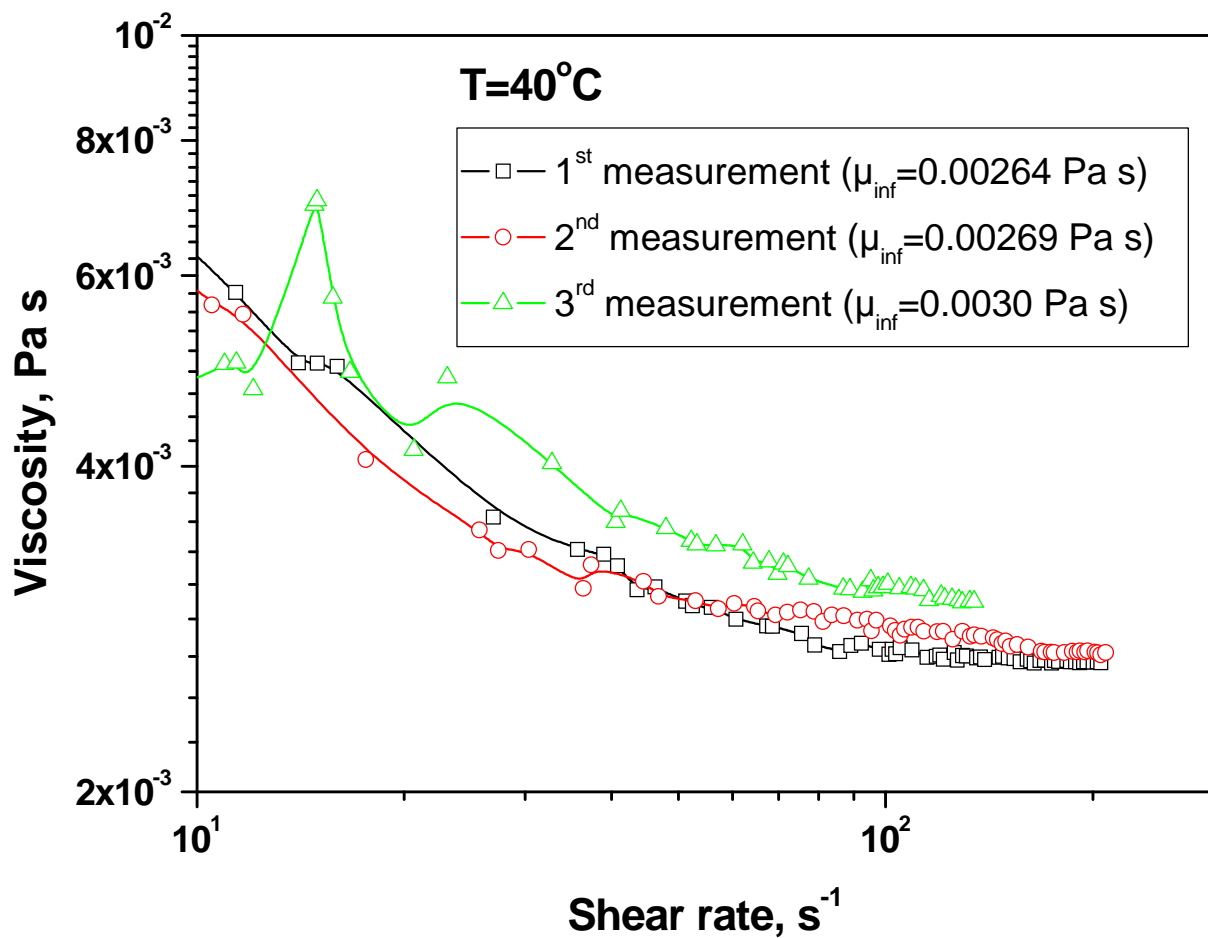
|    |         |           |        |        |       |
|----|---------|-----------|--------|--------|-------|
| 25 | 0,22743 | 0,0032762 | 69,419 | 31,466 | 17939 |
| 26 | 0,22774 | 0,0031778 | 71,665 | 31,4   | 17947 |
| 27 | 0,25188 | 0,0032714 | 76,993 | 31,276 | 17950 |
| 28 | 0,25541 | 0,0032583 | 78,387 | 31,238 | 17961 |
| 29 | 0,2646  | 0,0032773 | 80,737 | 31,188 | 17964 |
| 30 | 0,26089 | 0,0031989 | 81,555 | 31,159 | 17969 |
| 31 | 0,27169 | 0,0032916 | 82,542 | 31,133 | 17970 |
| 32 | 0,27766 | 0,0032728 | 84,84  | 31,099 | 17972 |
| 33 | 0,2796  | 0,0032128 | 87,028 | 31,054 | 17975 |
| 34 | 0,29    | 0,0032895 | 88,16  | 31,044 | 17977 |
| 35 | 0,2867  | 0,0032096 | 89,326 | 31,021 | 17979 |
| 36 | 0,30999 | 0,003303  | 93,853 | 30,969 | 17980 |
| 37 | 0,32484 | 0,0033123 | 98,07  | 30,92  | 17985 |
| 38 | 0,3304  | 0,0032934 | 100,32 | 30,88  | 17989 |
| 39 | 0,32831 | 0,0032388 | 101,37 | 30,867 | 17992 |
| 40 | 0,3375  | 0,0032923 | 102,51 | 30,862 | 17993 |
| 41 | 0,34024 | 0,0032445 | 104,87 | 30,832 | 17994 |
| 42 | 0,35789 | 0,0033099 | 108,13 | 30,792 | 17996 |
| 43 | 0,35461 | 0,0032415 | 109,39 | 30,77  | 17999 |
| 44 | 0,36178 | 0,0032574 | 111,06 | 30,742 | 18000 |
| 45 | 0,38024 | 0,0033185 | 114,58 | 30,719 | 18002 |
| 46 | 0,37815 | 0,0032645 | 115,84 | 30,707 | 18004 |
| 47 | 0,38452 | 0,0032698 | 117,6  | 30,681 | 18006 |
| 48 | 0,39291 | 0,0032979 | 119,14 | 30,666 | 18007 |
| 49 | 0,40411 | 0,0033125 | 122    | 30,644 | 18009 |
| 50 | 0,40887 | 0,0032847 | 124,48 | 30,618 | 18011 |

• Τρίτη μέτρηση, σαράντα μέρες μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| <b>A/A</b> | <b>STRES (Pa)</b> | <b>ETA (Pa-sec)</b> | <b>RATE (sec<sup>-1</sup>)</b> | <b>TEMP (°C)</b> | <b>CLOCK TIME (sec)</b> |
|------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|
| 1          | 0,00634           | 0,003427            | 1,8502                         | 29,231           | 18114                   |
| 2          | 0,013651          | 0,00507             | 2,6925                         | 29,167           | 18124                   |
| 3          | 0,020598          | 0,004825            | 4,2688                         | 29,068           | 18129                   |
| 4          | 0,020464          | 0,004038            | 5,0673                         | 29,035           | 18138                   |
| 5          | 0,038955          | 0,004761            | 8,1819                         | 28,952           | 18141                   |
| 6          | 0,040278          | 0,004679            | 8,6085                         | 28,928           | 18148                   |
| 7          | 0,039289          | 0,004218            | 9,3146                         | 28,917           | 18150                   |
| 8          | 0,039839          | 0,003778            | 10,544                         | 28,888           | 18151                   |
| 9          | 0,060202          | 0,004447            | 13,536                         | 28,829           | 18153                   |
| 10         | 0,059306          | 0,004194            | 14,14                          | 28,818           | 18157                   |
| 11         | 0,059342          | 0,003839            | 15,456                         | 28,794           | 18158                   |
| 12         | 0,087746          | 0,003978            | 22,056                         | 28,692           | 18160                   |
| 13         | 0,097746          | 0,004101            | 23,835                         | 28,657           | 18170                   |
| 14         | 0,12387           | 0,004455            | 27,806                         | 28,554           | 18173                   |
| 15         | 0,12541           | 0,00434             | 28,894                         | 28,534           | 18181                   |
| 16         | 0,12734           | 0,004215            | 30,214                         | 28,497           | 18183                   |
| 17         | 0,14865           | 0,0042              | 35,393                         | 28,391           | 18186                   |
| 18         | 0,16387           | 0,004594            | 35,674                         | 28,367           | 18197                   |
| 19         | 0,1659            | 0,004214            | 39,372                         | 28,286           | 18198                   |
| 20         | 0,18991           | 0,004458            | 42,603                         | 28,168           | 18205                   |
| 21         | 0,19286           | 0,004312            | 44,728                         | 28,09            | 18215                   |
| 22         | 0,19621           | 0,004351            | 45,093                         | 28,064           | 18222                   |
| 23         | 0,20621           | 0,004414            | 46,713                         | 28,027           | 18224                   |
| 24         | 0,20815           | 0,004373            | 47,599                         | 28,002           | 18227                   |
| 25         | 0,22561           | 0,004368            | 51,657                         | 27,922           | 18229                   |
| 26         | 0,22774           | 0,004152            | 54,858                         | 27,855           | 18235                   |
| 27         | 0,23814           | 0,004221            | 56,421                         | 27,829           | 18242                   |
| 28         | 0,24008           | 0,004156            | 57,763                         | 27,802           | 18244                   |

|    |         |          |        |        |       |
|----|---------|----------|--------|--------|-------|
| 29 | 0,26197 | 0,004225 | 62,012 | 27,731 | 18246 |
| 30 | 0,26653 | 0,004185 | 63,681 | 27,703 | 18253 |
| 31 | 0,27129 | 0,004208 | 64,471 | 27,678 | 18255 |
| 32 | 0,27906 | 0,004087 | 68,286 | 27,618 | 18256 |
| 33 | 0,28363 | 0,004101 | 69,165 | 27,605 | 18261 |
| 34 | 0,28556 | 0,004025 | 70,949 | 27,582 | 18262 |
| 35 | 0,30283 | 0,004041 | 74,942 | 27,523 | 18265 |
| 36 | 0,30476 | 0,004016 | 75,893 | 27,511 | 18270 |
| 37 | 0,3071  | 0,003991 | 76,945 | 27,504 | 18271 |
| 38 | 0,32073 | 0,004089 | 78,445 | 27,479 | 18272 |
| 39 | 0,32429 | 0,003981 | 81,455 | 27,454 | 18274 |
| 40 | 0,33065 | 0,004004 | 82,577 | 27,435 | 18276 |
| 41 | 0,34267 | 0,004072 | 84,149 | 27,423 | 18278 |
| 42 | 0,35065 | 0,00406  | 86,364 | 27,396 | 18279 |
| 43 | 0,35259 | 0,003996 | 88,237 | 27,372 | 18281 |
| 44 | 0,36138 | 0,00398  | 90,81  | 27,346 | 18282 |
| 45 | 0,36815 | 0,003995 | 92,161 | 27,339 | 18284 |
| 46 | 0,37574 | 0,003983 | 94,326 | 27,312 | 18285 |
| 47 | 0,38331 | 0,003999 | 95,849 | 27,299 | 18287 |
| 48 | 0,38848 | 0,00396  | 98,093 | 27,29  | 18288 |
| 49 | 0,40372 | 0,004036 | 100,03 | 27,267 | 18291 |
| 50 | 0,40606 | 0,003992 | 101,72 | 27,255 | 18292 |

**Ο Μετρήσεις σε θερμοκρασία 40 °C.**



- Πρώτη μέτρηση μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| A/A | STRES (Pa) | ETA (Pa-sec) | RATE (sec <sup>-1</sup> ) | TEMP (°C) | CLOCK TIME (sec) |
|-----|------------|--------------|---------------------------|-----------|------------------|
| 1   | 0,010003   | 35,085       | 0,000285                  | 42,776    | 14459            |
| 2   | 0,02001    | 14,865       | 0,001346                  | 42,685    | 14466            |
| 3   | 0,029993   | 25,896       | 0,001158                  | 42,579    | 14477            |
| 4   | 0,039988   | 25,157       | 0,00159                   | 42,487    | 14487            |
| 5   | 0,050039   | 15,091       | 0,003316                  | 42,396    | 14498            |
| 6   | 0,059861   | 4,7059       | 0,01272                   | 42,29     | 14507            |
| 7   | 0,070288   | 1,3264       | 0,052993                  | 42,264    | 14518            |
| 8   | 0,063043   | 0,039362     | 1,6016                    | 42,162    | 14521            |

|    |          |          |        |        |       |
|----|----------|----------|--------|--------|-------|
| 9  | 0,054889 | 0,007363 | 7,4551 | 42,064 | 14531 |
| 10 | 0,061959 | 0,00634  | 9,7724 | 42,038 | 14540 |
| 11 | 0,065896 | 0,005789 | 11,383 | 42,013 | 14545 |
| 12 | 0,070041 | 0,004984 | 14,054 | 41,982 | 14547 |
| 13 | 0,074495 | 0,004978 | 14,964 | 41,97  | 14549 |
| 14 | 0,079061 | 0,004944 | 15,992 | 41,963 | 14550 |
| 15 | 0,096795 | 0,003589 | 26,97  | 41,851 | 14551 |
| 16 | 0,11969  | 0,00335  | 35,731 | 41,756 | 14561 |
| 17 | 0,12928  | 0,003315 | 38,997 | 41,718 | 14572 |
| 18 | 0,13202  | 0,003234 | 40,823 | 41,698 | 14576 |
| 19 | 0,13396  | 0,003074 | 43,574 | 41,667 | 14578 |
| 20 | 0,14315  | 0,003091 | 46,308 | 41,651 | 14581 |
| 21 | 0,15396  | 0,002999 | 51,333 | 41,591 | 14583 |
| 22 | 0,1559   | 0,002973 | 52,444 | 41,58  | 14588 |
| 23 | 0,16549  | 0,002961 | 55,9   | 41,553 | 14589 |
| 24 | 0,17509  | 0,002887 | 60,659 | 41,514 | 14592 |
| 25 | 0,19152  | 0,002846 | 67,285 | 41,46  | 14597 |
| 26 | 0,19509  | 0,002845 | 68,585 | 41,453 | 14602 |
| 27 | 0,21164  | 0,002801 | 75,571 | 41,393 | 14604 |
| 28 | 0,2159   | 0,002733 | 78,998 | 41,352 | 14609 |
| 29 | 0,23164  | 0,002696 | 85,913 | 41,288 | 14612 |
| 30 | 0,24315  | 0,00273  | 89,061 | 41,256 | 14618 |
| 31 | 0,25315  | 0,002743 | 92,286 | 41,221 | 14622 |
| 32 | 0,26558  | 0,002709 | 98,026 | 41,174 | 14625 |
| 33 | 0,27155  | 0,00268  | 101,32 | 41,132 | 14631 |
| 34 | 0,2771   | 0,002708 | 102,34 | 41,121 | 14634 |
| 35 | 0,27783  | 0,002682 | 103,58 | 41,1   | 14635 |
| 36 | 0,28541  | 0,002719 | 104,98 | 41,088 | 14636 |
| 37 | 0,29583  | 0,002705 | 109,38 | 41,058 | 14637 |
| 38 | 0,30581  | 0,002662 | 114,88 | 41,011 | 14640 |

|    |         |          |        |        |       |
|----|---------|----------|--------|--------|-------|
| 39 | 0,31619 | 0,002668 | 118,54 | 40,977 | 14645 |
| 40 | 0,32057 | 0,002674 | 119,87 | 40,965 | 14648 |
| 41 | 0,3217  | 0,002652 | 121,29 | 40,954 | 14649 |
| 42 | 0,33855 | 0,002691 | 125,82 | 40,921 | 14651 |
| 43 | 0,33686 | 0,002647 | 127,25 | 40,902 | 14653 |
| 44 | 0,34606 | 0,002672 | 129,51 | 40,889 | 14655 |
| 45 | 0,35042 | 0,002671 | 131,22 | 40,878 | 14656 |
| 46 | 0,36121 | 0,002661 | 135,75 | 40,845 | 14657 |
| 47 | 0,36638 | 0,002665 | 137,49 | 40,822 | 14660 |
| 48 | 0,36913 | 0,00265  | 139,3  | 40,809 | 14661 |
| 49 | 0,38959 | 0,002664 | 146,27 | 40,764 | 14662 |
| 50 | 0,39477 | 0,002668 | 147,98 | 40,758 | 14666 |
| 51 | 0,40154 | 0,002661 | 150,89 | 40,736 | 14667 |
| 52 | 0,40831 | 0,002655 | 153,79 | 40,726 | 14669 |
| 53 | 0,41429 | 0,002638 | 157,07 | 40,701 | 14671 |
| 54 | 0,4267  | 0,002653 | 160,82 | 40,678 | 14673 |
| 55 | 0,42945 | 0,002642 | 162,56 | 40,67  | 14675 |
| 56 | 0,433   | 0,00263  | 164,63 | 40,659 | 14676 |
| 57 | 0,44381 | 0,002644 | 167,86 | 40,638 | 14677 |
| 58 | 0,45058 | 0,002649 | 170,13 | 40,622 | 14679 |
| 59 | 0,45816 | 0,002629 | 174,26 | 40,603 | 14680 |
| 60 | 0,46614 | 0,002645 | 176,22 | 40,593 | 14682 |
| 61 | 0,4713  | 0,002639 | 178,57 | 40,584 | 14683 |
| 62 | 0,48535 | 0,002644 | 183,56 | 40,552 | 14685 |
| 63 | 0,48969 | 0,002638 | 185,6  | 40,527 | 14687 |
| 64 | 0,49849 | 0,002637 | 189,02 | 40,517 | 14688 |
| 65 | 0,50446 | 0,002633 | 191,6  | 40,493 | 14689 |
| 66 | 0,51163 | 0,002638 | 193,93 | 40,484 | 14691 |
| 67 | 0,51841 | 0,002639 | 196,47 | 40,471 | 14692 |
| 68 | 0,528   | 0,002636 | 200,3  | 40,458 | 14693 |

|           |         |          |        |        |       |
|-----------|---------|----------|--------|--------|-------|
| <b>69</b> | 0,53559 | 0,002638 | 203,03 | 40,438 | 14695 |
| <b>70</b> | 0,54115 | 0,002632 | 205,64 | 40,425 | 14697 |

- Δεύτερη μέτρηση, είκοσι μέρες μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| <b>A/A</b> | <b>STRES (Pa)</b> | <b>ETA (Pa-sec)</b> | <b>RATE (sec<sup>-1</sup>)</b> | <b>TEMP (°C)</b> | <b>CLOCK TIME (sec)</b> |
|------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|
| <b>1</b>   | 0,010508          | 1,4972              | 0,007018                       | 40,036           | 16381                   |
| <b>2</b>   | 0,020153          | 0,10507             | 0,19179                        | 40,046           | 16391                   |
| <b>3</b>   | 0,028169          | 0,04904             | 0,57441                        | 40,052           | 16401                   |
| <b>4</b>   | 0,036491          | 0,04089             | 0,89243                        | 40,054           | 16405                   |
| <b>5</b>   | 0,045314          | 0,033961            | 1,3343                         | 40,057           | 16409                   |
| <b>6</b>   | 0,054564          | 0,031654            | 1,7237                         | 40,056           | 16413                   |
| <b>7</b>   | 0,062927          | 0,029312            | 2,1468                         | 40,061           | 16415                   |
| <b>8</b>   | 0,068702          | 0,022707            | 3,0255                         | 40,061           | 16418                   |
| <b>9</b>   | 0,053373          | 0,00637             | 8,3786                         | 40,064           | 16422                   |
| <b>10</b>  | 0,059266          | 0,005635            | 10,517                         | 40,067           | 16433                   |
| <b>11</b>  | 0,064509          | 0,005526            | 11,674                         | 40,066           | 16435                   |
| <b>12</b>  | 0,071379          | 0,004057            | 17,594                         | 40,062           | 16437                   |
| <b>13</b>  | 0,089878          | 0,003493            | 25,734                         | 40,064           | 16442                   |
| <b>14</b>  | 0,091621          | 0,003342            | 27,415                         | 40,062           | 16450                   |
| <b>15</b>  | 0,10162           | 0,003351            | 30,322                         | 40,062           | 16452                   |
| <b>16</b>  | 0,11223           | 0,003082            | 36,412                         | 40,054           | 16455                   |
| <b>17</b>  | 0,12122           | 0,003243            | 37,38                          | 40,054           | 16463                   |
| <b>18</b>  | 0,13938           | 0,003131            | 44,521                         | 40,045           | 16464                   |
| <b>19</b>  | 0,14202           | 0,003031            | 46,854                         | 40,044           | 16472                   |
| <b>20</b>  | 0,15927           | 0,003004            | 53,026                         | 40,036           | 16475                   |
| <b>21</b>  | 0,16898           | 0,002953            | 57,219                         | 40,031           | 16483                   |
| <b>22</b>  | 0,18009           | 0,002987            | 60,301                         | 40,02            | 16488                   |
| <b>23</b>  | 0,19129           | 0,002966            | 64,497                         | 40,013           | 16492                   |

|    |         |          |        |        |       |
|----|---------|----------|--------|--------|-------|
| 24 | 0,19202 | 0,00294  | 65,309 | 40,013 | 16497 |
| 25 | 0,20203 | 0,002915 | 69,315 | 40     | 16498 |
| 26 | 0,21121 | 0,002932 | 72,049 | 39,994 | 16503 |
| 27 | 0,22162 | 0,002944 | 75,288 | 39,989 | 16506 |
| 28 | 0,23122 | 0,002937 | 78,716 | 39,983 | 16510 |
| 29 | 0,23315 | 0,002873 | 81,164 | 39,982 | 16514 |
| 30 | 0,24356 | 0,002914 | 83,587 | 39,982 | 16516 |
| 31 | 0,25315 | 0,00291  | 87,007 | 39,98  | 16519 |
| 32 | 0,26235 | 0,002881 | 91,078 | 39,979 | 16522 |
| 33 | 0,27153 | 0,002887 | 94,066 | 39,981 | 16525 |
| 34 | 0,26904 | 0,002818 | 95,484 | 39,98  | 16528 |
| 35 | 0,27945 | 0,002882 | 96,979 | 39,982 | 16529 |
| 36 | 0,28944 | 0,002847 | 101,66 | 39,981 | 16531 |
| 37 | 0,29138 | 0,00282  | 103,31 | 39,978 | 16535 |
| 38 | 0,29332 | 0,002791 | 105,08 | 39,982 | 16537 |
| 39 | 0,3017  | 0,002828 | 106,68 | 39,981 | 16538 |
| 40 | 0,30969 | 0,002838 | 109,12 | 39,982 | 16539 |
| 41 | 0,31647 | 0,002838 | 111,51 | 39,984 | 16541 |
| 42 | 0,32042 | 0,002816 | 113,8  | 39,982 | 16542 |
| 43 | 0,33444 | 0,002812 | 118,92 | 39,986 | 16544 |
| 44 | 0,34122 | 0,002814 | 121,27 | 39,99  | 16546 |
| 45 | 0,34719 | 0,002768 | 125,43 | 39,987 | 16548 |
| 46 | 0,36446 | 0,002814 | 129,52 | 39,993 | 16550 |
| 47 | 0,37001 | 0,002787 | 132,77 | 39,996 | 16553 |
| 48 | 0,37639 | 0,002794 | 134,72 | 39,994 | 16554 |
| 49 | 0,38436 | 0,002786 | 137,98 | 39,998 | 16556 |
| 50 | 0,39841 | 0,002774 | 143,61 | 40,002 | 16557 |
| 51 | 0,40195 | 0,002764 | 145,41 | 40,002 | 16562 |
| 52 | 0,40469 | 0,002741 | 147,67 | 40,006 | 16563 |
| 53 | 0,41227 | 0,002756 | 149,6  | 40,001 | 16564 |



|    |         |          |        |        |       |
|----|---------|----------|--------|--------|-------|
| 54 | 0,41341 | 0,002725 | 151,72 | 40,004 | 16565 |
| 55 | 0,42542 | 0,002737 | 155,43 | 40,007 | 16566 |
| 56 | 0,43864 | 0,00272  | 161,29 | 40,011 | 16568 |
| 57 | 0,4547  | 0,002698 | 168,56 | 40,013 | 16571 |
| 58 | 0,45904 | 0,002694 | 170,42 | 40,016 | 16574 |
| 59 | 0,46864 | 0,002692 | 174,11 | 40,019 | 16576 |
| 60 | 0,473   | 0,002689 | 175,88 | 40,021 | 16577 |
| 61 | 0,48904 | 0,00269  | 181,83 | 40,027 | 16579 |
| 62 | 0,50348 | 0,002697 | 186,67 | 40,026 | 16581 |
| 63 | 0,51105 | 0,002692 | 189,88 | 40,026 | 16584 |
| 64 | 0,51823 | 0,002702 | 191,83 | 40,032 | 16587 |
| 65 | 0,52461 | 0,002692 | 194,9  | 40,033 | 16588 |
| 66 | 0,53098 | 0,002699 | 196,72 | 40,029 | 16590 |
| 67 | 0,54301 | 0,002693 | 201,64 | 40,032 | 16591 |
| 68 | 0,54695 | 0,002687 | 203,54 | 40,035 | 16594 |
| 69 | 0,5505  | 0,002677 | 205,64 | 40,04  | 16595 |
| 70 | 0,56212 | 0,00269  | 208,94 | 40,038 | 16596 |

- Τρίτη μέτρηση, σαράντα μέρες μετά την παρασκευή διαλύματος CuO :

| A/A | STRES (Pa) | ETA (Pa-sec) | RATE (sec <sup>-1</sup> ) | TEMP (°C) | CLOCK TIME (sec) |
|-----|------------|--------------|---------------------------|-----------|------------------|
| 1   | 0,008299   | 0,017714     | 0,46848                   | 39,935    | 16735            |
| 2   | 0,013083   | 0,007174     | 1,8237                    | 39,94     | 16744            |
| 3   | 0,020617   | 0,004759     | 4,3321                    | 39,948    | 16755            |
| 4   | 0,031687   | 0,006128     | 5,1705                    | 39,955    | 16765            |
| 5   | 0,034938   | 0,006407     | 5,4532                    | 39,957    | 16768            |
| 6   | 0,037045   | 0,006097     | 6,0761                    | 39,96     | 16770            |
| 7   | 0,03787    | 0,004555     | 8,3144                    | 39,962    | 16771            |
| 8   | 0,054507   | 0,004969     | 10,969                    | 39,967    | 16776            |

|    |          |          |        |        |       |
|----|----------|----------|--------|--------|-------|
| 9  | 0,056861 | 0,004984 | 11,409 | 39,967 | 16780 |
| 10 | 0,056839 | 0,004711 | 12,065 | 39,969 | 16781 |
| 11 | 0,10332  | 0,00697  | 14,823 | 39,979 | 16782 |
| 12 | 0,1052   | 0,007036 | 14,951 | 39,979 | 16786 |
| 13 | 0,090225 | 0,005722 | 15,767 | 39,983 | 16787 |
| 14 | 0,081528 | 0,004887 | 16,683 | 39,982 | 16789 |
| 15 | 0,085499 | 0,00414  | 20,654 | 39,991 | 16790 |
| 16 | 0,11162  | 0,004831 | 23,105 | 39,995 | 16794 |
| 17 | 0,13212  | 0,004026 | 32,815 | 40,005 | 16796 |
| 18 | 0,14414  | 0,003553 | 40,574 | 40,024 | 16807 |
| 19 | 0,15008  | 0,003635 | 41,289 | 40,026 | 16816 |
| 20 | 0,16817  | 0,003504 | 47,992 | 40,032 | 16818 |
| 21 | 0,17815  | 0,003411 | 52,227 | 40,041 | 16828 |
| 22 | 0,18008  | 0,003386 | 53,185 | 40,044 | 16835 |
| 23 | 0,19169  | 0,003379 | 56,726 | 40,046 | 16837 |
| 24 | 0,21006  | 0,003385 | 62,063 | 40,044 | 16842 |
| 25 | 0,20927  | 0,003257 | 64,249 | 40,054 | 16850 |
| 26 | 0,22129  | 0,003266 | 67,764 | 40,049 | 16853 |
| 27 | 0,22202  | 0,003182 | 69,778 | 40,05  | 16858 |
| 28 | 0,23121  | 0,00325  | 71,138 | 40,046 | 16861 |
| 29 | 0,23315  | 0,003233 | 72,125 | 40,049 | 16862 |
| 30 | 0,24336  | 0,003148 | 77,317 | 40,048 | 16864 |
| 31 | 0,26771  | 0,003082 | 86,871 | 40,048 | 16868 |
| 32 | 0,27323  | 0,003077 | 88,798 | 40,046 | 16879 |
| 33 | 0,28363  | 0,003062 | 92,636 | 40,047 | 16882 |
| 34 | 0,29847  | 0,003137 | 95,135 | 40,046 | 16886 |
| 35 | 0,29476  | 0,003069 | 96,04  | 40,043 | 16889 |
| 36 | 0,30153  | 0,00309  | 97,578 | 40,041 | 16891 |
| 37 | 0,30669  | 0,003092 | 99,19  | 40,039 | 16892 |
| 38 | 0,31388  | 0,003112 | 100,85 | 40,041 | 16894 |

|    |         |          |        |        |       |
|----|---------|----------|--------|--------|-------|
| 39 | 0,32307 | 0,003084 | 104,75 | 40,034 | 16895 |
| 40 | 0,33669 | 0,003093 | 108,84 | 40,033 | 16898 |
| 41 | 0,34065 | 0,003081 | 110,57 | 40,027 | 16903 |
| 42 | 0,34864 | 0,003072 | 113,49 | 40,021 | 16904 |
| 43 | 0,34816 | 0,003008 | 115,76 | 40,015 | 16907 |
| 44 | 0,36542 | 0,003036 | 120,38 | 40,017 | 16908 |
| 45 | 0,36775 | 0,003017 | 121,9  | 40,01  | 16912 |
| 46 | 0,37694 | 0,003016 | 124,98 | 40,009 | 16913 |
| 47 | 0,38412 | 0,003007 | 127,75 | 40,006 | 16915 |
| 48 | 0,38686 | 0,002991 | 129,35 | 40,004 | 16917 |
| 49 | 0,39807 | 0,003002 | 132,61 | 39,998 | 16918 |
| 50 | 0,40323 | 0,002997 | 134,57 | 39,995 | 16920 |

Ø Υγρό αναφοράς, Πολυαιθυλενογλυκόλη μοριακού βάρους 4.600.

| A/A | STRES (Pa) | ETA (Pa-sec) | RATE (sec <sup>-1</sup> ) | TEMP (°C) | CLOCK TIME (sec) |
|-----|------------|--------------|---------------------------|-----------|------------------|
| 1   | 0,006638   | 0,005905     | 1,1242                    | 33,579    | 4271             |
| 2   | 0,010705   | 0,003684     | 2,9062                    | 33,484    | 4280             |
| 3   | 0,01362    | 0,002113     | 6,4467                    | 33,393    | 4290             |
| 4   | 0,023803   | 0,002884     | 8,2525                    | 33,342    | 4301             |
| 5   | 0,03489    | 0,00308      | 11,329                    | 33,281    | 4307             |
| 6   | 0,033981   | 0,002863     | 11,868                    | 33,262    | 4313             |
| 7   | 0,030171   | 0,002227     | 13,547                    | 33,245    | 4315             |
| 8   | 0,046129   | 0,002935     | 15,716                    | 33,217    | 4317             |
| 9   | 0,057749   | 0,002995     | 19,28                     | 33,17     | 4320             |
| 10  | 0,067749   | 0,002574     | 26,323                    | 33,093    | 4326             |
| 11  | 0,08864    | 0,002771     | 31,989                    | 32,994    | 4336             |
| 12  | 0,099041   | 0,002686     | 36,876                    | 32,905    | 4345             |
| 13  | 0,097745   | 0,002564     | 38,125                    | 32,874    | 4356             |

|    |         |          |        |        |      |
|----|---------|----------|--------|--------|------|
| 14 | 0,11945 | 0,00275  | 43,438 | 32,78  | 4359 |
| 15 | 0,11774 | 0,002625 | 44,851 | 32,755 | 4369 |
| 16 | 0,12735 | 0,002697 | 47,223 | 32,72  | 4371 |
| 17 | 0,12938 | 0,002572 | 50,3   | 32,672 | 4376 |
| 18 | 0,13968 | 0,002605 | 53,627 | 32,637 | 4381 |
| 19 | 0,16542 | 0,002769 | 59,744 | 32,534 | 4385 |
| 20 | 0,17631 | 0,002746 | 64,204 | 32,455 | 4395 |
| 21 | 0,1865  | 0,002754 | 67,729 | 32,389 | 4404 |
| 22 | 0,1954  | 0,002811 | 69,521 | 32,351 | 4411 |
| 23 | 0,19734 | 0,002756 | 71,593 | 32,323 | 4414 |
| 24 | 0,20733 | 0,002802 | 74,008 | 32,286 | 4417 |
| 25 | 0,22706 | 0,002821 | 80,491 | 32,192 | 4421 |
| 26 | 0,23865 | 0,002784 | 85,709 | 32,086 | 4432 |
| 27 | 0,25267 | 0,002803 | 90,141 | 32,001 | 4442 |
| 28 | 0,26286 | 0,002833 | 92,802 | 31,935 | 4452 |
| 29 | 0,26459 | 0,002817 | 93,927 | 31,914 | 4459 |
| 30 | 0,26653 | 0,002812 | 94,791 | 31,895 | 4461 |
| 31 | 0,27129 | 0,002828 | 95,929 | 31,867 | 4463 |
| 32 | 0,28049 | 0,002806 | 99,958 | 31,821 | 4465 |
| 33 | 0,28283 | 0,002788 | 101,44 | 31,801 | 4470 |
| 34 | 0,29282 | 0,002771 | 105,68 | 31,753 | 4472 |
| 35 | 0,30646 | 0,002784 | 110,09 | 31,705 | 4478 |
| 36 | 0,3241  | 0,00285  | 113,73 | 31,655 | 4483 |
| 37 | 0,32081 | 0,002804 | 114,4  | 31,636 | 4488 |
| 38 | 0,32234 | 0,002796 | 115,28 | 31,619 | 4489 |
| 39 | 0,33678 | 0,002861 | 117,72 | 31,598 | 4491 |
| 40 | 0,33993 | 0,002856 | 119,03 | 31,588 | 4493 |
| 41 | 0,34992 | 0,002866 | 122,1  | 31,562 | 4495 |
| 42 | 0,35468 | 0,002855 | 124,24 | 31,539 | 4497 |
| 43 | 0,36226 | 0,002862 | 126,58 | 31,523 | 4499 |

|    |         |          |        |        |      |
|----|---------|----------|--------|--------|------|
| 44 | 0,3646  | 0,00282  | 129,28 | 31,501 | 4502 |
| 45 | 0,37097 | 0,002845 | 130,39 | 31,482 | 4505 |
| 46 | 0,37775 | 0,002867 | 131,78 | 31,474 | 4506 |
| 47 | 0,38735 | 0,002861 | 135,4  | 31,453 | 4507 |
| 48 | 0,40258 | 0,002863 | 140,63 | 31,415 | 4509 |
| 49 | 0,40734 | 0,00287  | 141,95 | 31,405 | 4513 |
| 50 | 0,41412 | 0,002871 | 144,26 | 31,38  | 4514 |
| 51 | 0,4217  | 0,002875 | 146,68 | 31,36  | 4516 |
| 52 | 0,42767 | 0,00287  | 149,01 | 31,353 | 4518 |
| 53 | 0,44533 | 0,002865 | 155,47 | 31,312 | 4519 |
| 54 | 0,44968 | 0,002872 | 156,59 | 31,303 | 4523 |
| 55 | 0,46332 | 0,002896 | 159,98 | 31,274 | 4525 |
| 56 | 0,46767 | 0,002899 | 161,31 | 31,261 | 4528 |
| 57 | 0,47323 | 0,002894 | 163,52 | 31,254 | 4529 |
| 58 | 0,48605 | 0,002905 | 167,34 | 31,23  | 4531 |
| 59 | 0,49121 | 0,002898 | 169,52 | 31,216 | 4533 |
| 60 | 0,49719 | 0,002897 | 171,63 | 31,2   | 4534 |
| 61 | 0,51243 | 0,002897 | 176,87 | 31,17  | 4536 |
| 62 | 0,51961 | 0,002911 | 178,5  | 31,164 | 4539 |
| 63 | 0,53524 | 0,002913 | 183,77 | 31,12  | 4540 |
| 64 | 0,5396  | 0,00291  | 185,4  | 31,104 | 4544 |
| 65 | 0,54758 | 0,002921 | 187,47 | 31,092 | 4545 |
| 66 | 0,55234 | 0,00292  | 189,15 | 31,072 | 4546 |
| 67 | 0,56275 | 0,002933 | 191,87 | 31,063 | 4548 |
| 68 | 0,56792 | 0,002931 | 193,79 | 31,044 | 4549 |
| 69 | 0,57508 | 0,002926 | 196,56 | 31,034 | 4551 |
| 70 | 0,58589 | 0,002937 | 199,51 | 31,015 | 4553 |
| 71 | 0,59025 | 0,002935 | 201,1  | 31,002 | 4555 |
| 72 | 0,59501 | 0,002932 | 202,92 | 30,997 | 4556 |
| 73 | 0,6034  | 0,002941 | 205,15 | 30,976 | 4557 |

|    |         |          |        |        |      |
|----|---------|----------|--------|--------|------|
| 74 | 0,60775 | 0,002936 | 206,99 | 30,968 | 4559 |
| 75 | 0,61332 | 0,002934 | 209,02 | 30,953 | 4560 |
| 76 | 0,62372 | 0,002951 | 211,36 | 30,95  | 4561 |
| 77 | 0,64058 | 0,002948 | 217,29 | 30,92  | 4562 |
| 78 | 0,64533 | 0,002946 | 219,03 | 30,91  | 4565 |
| 79 | 0,65372 | 0,002949 | 221,65 | 30,882 | 4566 |
| 80 | 0,66654 | 0,00296  | 225,17 | 30,872 | 4568 |
| 81 | 0,67291 | 0,002966 | 226,9  | 30,863 | 4569 |
| 82 | 0,67807 | 0,002961 | 229,01 | 30,846 | 4571 |
| 83 | 0,68445 | 0,002961 | 231,14 | 30,835 | 4572 |
| 84 | 0,69485 | 0,002978 | 233,35 | 30,823 | 4573 |
| 85 | 0,69719 | 0,002959 | 235,62 | 30,814 | 4574 |
| 86 | 0,70921 | 0,002979 | 238,04 | 30,801 | 4575 |
| 87 | 0,71396 | 0,002971 | 240,27 | 30,782 | 4577 |
| 88 | 0,72114 | 0,002972 | 242,64 | 30,771 | 4579 |
| 89 | 0,73034 | 0,00298  | 245,08 | 30,763 | 4580 |
| 90 | 0,73792 | 0,002981 | 247,51 | 30,755 | 4581 |
| 91 | 0,7459  | 0,002983 | 250,02 | 30,744 | 4582 |
| 92 | 0,7563  | 0,002995 | 252,5  | 30,728 | 4584 |
| 93 | 0,77276 | 0,002996 | 257,97 | 30,717 | 4585 |
| 94 | 0,78477 | 0,002994 | 262,14 | 30,7   | 4586 |
| 95 | 0,79154 | 0,002998 | 264,05 | 30,689 | 4588 |
| 96 | 0,80033 | 0,003005 | 266,36 | 30,677 | 4589 |
| 97 | 0,8063  | 0,003001 | 268,71 | 30,671 | 4590 |
| 98 | 0,81509 | 0,003007 | 271,11 | 30,658 | 4591 |

## 6.6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά την παρασκευή των νανορευστών με βάση το CuO και την αιθυλαινογλυκόλη εμφανίζουν Νευτώνια συμπεριφορά σε όλες τις θερμοκρασίες. Όταν έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας τότε το ιξώδες των νανορευστών μειώνεται.

Παρατηρούμε ότι στις υψηλές θερμοκρασίες ακόμα κι αν έχει περάσει μεγάλο χρονικό διάστημα από την παρασκευή των νανορευστών παρατηρείται Νευτώνια συμπεριφορά και αυξημένη σταθερότητα.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με αποτελέσματα άλλων ερευνητών [165] οι οποίοι μελέτησαν την συμπεριφορά  $\text{CuO}/\text{EG}/\text{H}_2\text{O}$  και κατέληξαν στα ίδια συμπεράσματα.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του  $\text{CuO}$  νανορευστού στο διάλυμα οδηγεί σε αύξηση του ιζώδους και επομένως σε αστάθειες οι οποίες αποδίδονται σε συσσωματώματα.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] J.C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, unabridged 3rd ed., Clarendon Press, Oxford, UK, 1891.
- [2] S.U.S. Choi, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, in: D.A. Siginer, H.P. Wang (Eds.), Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, FED-vol. 231/MD-vol. 66, ASME, New York, 1995, pp. 99-105.
- [3] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, L.J. Thompson, Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids, Proceedings of the Symposium on Nanophase and Nanocomposite Materials II, vol. 457, Materials Research Society, USA, 1997, pp. 3-11.
- [4] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, L.J. Thompson, Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycolbased nanofluids containing copper nanoparticles, Applied Physics Letters 78 (2001) 718-720.
- [5] S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, J.A. Eastman, Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, Journal of Heat Transfer 121 (1999) 280-289.
- [6] X. Wang, X. Xu, S.U.S. Choi, Thermal conductivity of nanoparticle - fluid mixture, Journal of Thermophysics and Heat Transfer 13 (1999) 474-480.
- [7] Y. Xuan, Q. Li, Heat transfer enhancement of nanofluids, International Journal of Heat and Fluid Flow 21 (2000) 58-64.
- [8] S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen, W. Roetzel, Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids, Journal of Heat Transfer 125 (2003) 567-574.



- [9] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Enhanced thermal conductivity of TiO<sub>2</sub>-water based nanofluids, *International Journal of Thermal Sciences* 44 (2005) 367-373.
- [10] T. Hong, H. Yang, C.J. Choi, Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 064311-1-064311-4.
- [11] C.H. Li, G.P. Peterson, Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids), *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 084314-1-084314-8.
- [12] S.U.S. Choi, Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, *Developments and Applications of Non Newtonian Flows, FED-vol.231/MD vol. 66*, 1995, pp. 99-105.
- [13] Pawel Keblinski<sup>1</sup>, Jeffrey A. Eastman, David G. Cahill, Nanofluids for thermal transport, *Mater. Today* 06 (2005) 36-44.
- [14] Xiang-Qi Wang, Arun S. Mujumdar, Heat transfer characteristics of nanofluids: a review, *Int. J. Therm. Sci.* 46 (2007) 1-19.
- [15] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids - a critical review, *Appl. Therm. Eng.* 28 (2008) 2109-2125.
- [16] Sarit Kumar Das, Stephen U.S. Choi, Hrishikesh E. Patel, Heat transfer in nanofluids - a review, *Heat Transf. Eng.* 27 (2006) 3-19.
- [17] J.A. Eastman, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi, P. Keblinski, Thermal transport in nanofluids, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34 (2004) 219-246.

- [18] Yulong Ding, Haisheng Chen, Liang Wang, Chane-Yuan Yang, Yurong He, Wei Yang, WaiPeng Lee, Lingling Zhang, Ran Huo, Heat transfer intensification using nanofluids, *KONA* 25 (2007).
- [19] Dongsheng Wen, Guiping Lin, Saeid Vafaei, Kai Zhang, Review of nanofluids for heat transfer applications, *Particuology* 7 (2009) 141-150.
- [20] B. Yang, Z.H. Han, Thermal conductivity enhancement in water-in-FC72 nanoemulsion fluids, *Appl. Phys. Lett.* 88 (261914) (2006) 1-3.
- [21] Kun-Quan Ma, Jing Liu, Nano liquid–metal fluid as ultimate coolant, *Phys. Lett., A* 361 (2007) 252-256.
- [22] S.U.S. Choi, Z.G. Zhang, P. Keblinski, Nanofluids, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2004) 757-773.
- [23] S. Zussman, New nanofluids increase heat transfer capability, *Technology Transfer Highlights*, vol. 8, Argonne National Laboratory, USA, 1997, p. 4.
- [24] S.U.S. Choi, X. Xu, P. Keblinski, W. Yu, Nanofluids can take the heat, in: *Proceedings of 20th Symposium on Energy Engineering Science*, IL, USA, 2002.
- [25] Min-Sheng Liu, MarkChing-Cheng Lin, C.Y. Tsai, Chi-Chuan Wang, Enhancement of thermal conductivity with cu for nanofluids using chemical reduction method, *Int. J. Heat Mass Transfer* 49 (2006) 3028-3033.
- [26] C.H. Lo, T.T. Tsung, L.C. Chen, C.H. Su, H.M. Lin, Fabrication of copper oxide nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS), *J. Nanopart. Res.* 7 (2005) 313-320.

- [27] C.H. Lo, T.T. Tsung, L.C. Chen, Shape-controlled synthesis of Cu-based Nanofluid using submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS), *J. Cryst. Growth* 277 (2005) 636-642.
- [28] H. Zhu, Y. Lin, Y. Yin, A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2004) 100-103.
- [29] T.K. Hong, H.S. Yang, C.J. Choi, Study of the enhanced thermal conductivity of Fe nanofluids, *J. Appl. Phys.* 97 (064311) (2005) 1-4.
- [30] K.S. Hong, T.K. Hong, H.S. Yang, Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 88 (31901) (2006) 1-3.
- [31] Y. Xuan, Q. Li, Heat transfer enhancement of nanofluids, *Int. J. Heat Mass Transfer* 21 (2000) 58-64.
- [32] Q. Li, Y. Xuan, The heat conduction properties of fluxion and convective of Cu/H<sub>2</sub>O nanofluids, *Sci. China, Ser. E* 32 (2002) 331-337 (in chinese).
- [33] Y. Xuan, Q. Li, Heat transfer enhancement of nanofluids, *J. Eng. Thermophys.* 21 (2000) 466-470 (in Chinese).
- [34] H. Xie, J.Wang, T. Xi, Y. Liu, F. Ai, Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particle, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 4568-4572.
- [35] Y. Hwang, H.S. Park, J.K. Lee, W.H. Jung, Thermal conductivity and lubrication characteristics of nanofluids, *Curr. Appl. Phys.* 6S1 (2006) e67-e71.

- [36] Y. Hwang, J.K. Lee, C.H. Lee, Y.M. Jung, S.I. Cheong, C.G. Lee, B.C. Ku, S.P. Jang, Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids, *Thermochim. Acta* 455 (2007) 70-74.
- [37] Xinfang Li, Dongsheng Zhu, Xianju Wang, Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* 3 (10) (2007) 456-463.
- [38] X. Peng, X. Yu, Influence factors on suspension stability of nanofluids, *J. Zhejiang Univ.: Eng. Sci.* 41 (2007) 577-580 (in Chinese).
- [39] Buxuan Wang, Chunhui Li, Xiaofeng Peng, Research on stability of nano particle suspension, *J. Univ. Shanghai Sci. Technol.* 25 (2003) 209-212 (in Chinese).
- [40] Buxuan Wang, Chunhui Li, Xiaofeng Peng, Stability of nano-particle suspensions, *J. Basic Sci. Eng.* 11 (2003) 169-173 (in Chinese).
- [41] Q. Yu, Y.J. Kim, H. Ma, Plasma treatment of diamond nanoparticles for dispersion improvement in water, *Appl. Phys. Lett.* 88 (231503) (2006) 1-3.
- [42] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Enhanced thermal conductivity of TiO<sub>2</sub>-water based nanofluid, *Int. J. Therm. Sci.* 44 (2005) 367-373.
- [43] X. Zhang, H. Gu, M. Fujii, Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 100 (044325) (2006) 1-5.
- [44] J.K. Horrocks, E. McLaughlin, Nonsteady state measurements of thermal conductivities of liquids polyphenyls, *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 273 (1963) 259-274.

- [45] Y. Nagasaka, A. Nagashima, Absolute measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient hotwire method, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 14 (1981) 1435-1440.
- [46] B.-X. Wang, L.-P. Zhou, X.-F. Peng, A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 2665-2672.
- [47] B. Yang, Z.H. Han, Temperature-dependent thermal conductivity of nanorod-based nanofluids, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 083111-1-083111-3.
- [48] S.U.S. Choi, Z.G. Zhang, W. Yu, F.E. Lockwood, E.A. Grulke, Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube suspensions, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2252-2254.
- [49] D.C. Venerus, M.S. Kabadi, S. Lee, V. Perez-Luna, Study of thermal transport in nanoparticle suspensions using forced Rayleigh scattering, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 094310-1-094310-5.
- [50] Y. Xuan, W. Roetzel, Conceptions for heat transfer correlation of nanofluid, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43 (2000) 3701-3707.
- [51] B.-X. Wang, L.-P. Zhou, X.-F. Peng, Viscosity thermal diffusivity and Prandtl number of nanoparticle suspensions, *Progress in Natural Science* 14 (2004) 922-926.
- [52] S.U.S. Choi, Z.G. Zhang, F.E. Lockwood, E.A. Grulke, Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotubes suspensions, *Applied Physics Letters* 79 (2001) 2252-2254.
- [53] Y. Wang, T.S. Fisher, J.L. Davidson, L. Jiang, Thermal conductivity of nanoparticle suspensions, in: *Proceedings of 8th AIAA/ASME Joint*

Thermophysics and Heat Transfer Conference, USA, 2002, AIAA 2002-3345.

- [54] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, F. Ai, Q. Wu, Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 4568-4572.
- [55] H.E. Patel, S.K. Das, T. Sundararajan, A.S. Nair, B. George, T. Pradeep, Thermal conductivity of naked and monolayer protected metal nanoparticles based nanofluids: manifestation of anomalous enhancement and chemical effects, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 2931-2933.
- [56] D.H. Kumar, H.E. Patel, V.R.R. Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, S.K. Das, Model for heat conduction in nanofluids, *Physical Review Letters* 93 (2004) 4301-4304.
- [57] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, A model for predicting the effective thermal conductivity of nanoparticles–fluid suspensions, *International Journal of Nanoscience* 5 (2006) 23-33.
- [58] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Investigations of thermal conductivity and viscosity of nanofluids, *International Journal of Thermal Sciences* (2006) in press, doi:10.1016/j.ijthermalsci.2007.05.004.
- [59] K.C. Leong, C. Yang, S.M.S. Murshed, A model for the thermal conductivity of nanofluids-the effect of interfacial layer, *Journal of Nanoparticle Research* 8 (2006) 245–254.
- [60] H. Zhu, C. Zhang, S. Liu, Y. Tang, Y. Yin, Effects of nanoparticles clustering and alignment on thermal conductivities of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aqueous nanofluids, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 023123-1-023123-3.

- [61] S.A. Putnam, D.G. Cahill, P.V. Braun, Z. Ge, R.G. Shimmin, Thermal conductivity of nanoparticle suspensions, *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 084308-1-084308-6.
- [62] K.S. Hong, T. Hong, H. Yang, Thermal conductivity of Fe nanofluids depending on the cluster size of nanoparticles, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 031901-1-031901-3.
- [63] P. Keblinski, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi, J.A. Eastman, Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids), *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45 (2002) 855-863.
- [64] W. Yu, S.U.S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Maxwell model, *Journal of Nanoparticle Research* 5 (2003) 167-171.
- [65] J.A. Eastman, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi, P. Keblinski, Thermal transport in nanofluids, *Annual Review of Materials Research* 34 (2004) 219-246.
- [66] S.P. Jang, S.U.S. Choi, Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 4316-4318.
- [67] C.H. Chon, K.D. Kihm, Thermal conductivity enhancement of nanofluids by Brownian motion, *Journal of Heat Transfer* 127 (2005) 810.
- [68] D.C. Venerus, M.S. Kabadi, S. Lee, V. Perez-Luna, Study of thermal transport in nanoparticle suspensions using forced Rayleigh scattering, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 094310-1-094310-5.
- [69] CalvinH. Li, G.P. Peterson, Experimental investigation of temperature and volume fraction variations on the effective thermal conductivity of nanoparticle suspensions (nanofluids), *J. Appl. Phys.* 99 (084314) (2006) 1-8.

- [70] H. Xie, M. Fujii, X. Zhang, Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture, *Int. J. Heat Mass Transfer* 48 (2005) 2926-2932.
- [71] W. Evans, J. Fish, P. Keblinski, Role of Brownian motion hydrodynamics on nanofluid thermal conductivity, *Appl. Phys. Lett.* 88 (093116) (2006) 1-3.
- [72] P. Keblinski, R. Prasher, J. Eapen, Thermal conductance of nanofluids: is the conversy over? *J. Nanopart. Res.* 10 (2008) 1089-1097.
- [73] C. Nie, W.H. Marlow, Y.A. Hassan, Discussion of proposed mechanisms of thermal conductivity enhancement in nanofluids, *Int. J. Heat Mass Transfer* 51 (2008) 1342–1348.
- [74] Y. Xuan, W. Roetzel, Conceptions for heat transfer correlation of nanofluid, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43 (2000) 3701–3707.
- [75] S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Determination of the effective thermal diffusivity of nanofluids by the double hot-wire technique, *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 5316-5322.
- [76] R. Prasher, D. Song, J. Wang, Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications, *Appl. Phys. Lett.* 89 (133108) (2006) 1–3.
- [77] J.M. Li, Z.L. Li, B.X. Wang, Experimental viscosity measurements for copper oxide nanoparticle suspensions, *Tsinghua Sci. Technol.* 7 (2002) 198–201.
- [78] Haisheng Chen, Yulong Ding, Yurong He, Chunqing Tan, Rheological behaviour of ethylene glycol based titania nanofluids, *Chem. Phys. Lett.* 444 (2007) 333–337.



- [79] Shunsong Guo, Zhongyang Luo, Tao Wang, Jiafei Zhao, Kefa Cen, Viscosity of monodisperse silica nanofluids, *Bull.Chin. Ceram. Soc.* 25 (2006) 52–55 (in Chinese).
- [80] C.T. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy, N. Galanis, et al., Temperature and particlesize dependent viscosity data for water-based nanofluid-hysteresis phenomenon, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 28 (2007) 1492–1506.
- [81] S.K. Das, N. Putra, W. Roetzel, Pool boiling characteristics of nano-fluids, *Int. J. Heat Mass Transfer* 46 (2003) 851–862.
- [82] Y. Ding, H. Alias, D. Wen, R.A. Williams, Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids), *Int. J. Heat Mass Transfer* 49 (2006) 240–250.
- [83] H.C. Brinkman, The viscosity of concentrated suspensions and solution, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 571–581.
- [84] T.S. Lundgren, Slow flow through stationary random beds and suspensions of spheres, *J. Fluid Mech.* 51 (1972) 273–299.
- [85] G.K. Batchelor, The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles, *J. Fluid Mech.* 83 (1) (1977) 97–117.
- [86] C.T. Nguyen, F. Desgranges, N. Galanis, G. Roy, T. Maré, S. Boucher, H. Angue Mintsa, Viscosity data for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -water nanofluid-hysteresis: is heat transfer enhancement using nanofluids reliable? *Int. J. Therm. Sci.* 47 (2008) 103–111.
- [87] Ji-Hwan Lee, KyoSik Hwang, SeokPil Janga, ByeongHo Lee, JunHo Kim, Stephen U.S. Choi, ChulJin Choi, Effective viscosities and thermal

conductivities of aqueous nanofluids containing low volume concentrations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *Int. J. Heat Mass Transfer* 51 (2008) 2651-2656.

- [88] D.P. Kulkarni, D.K. Das, G.A. Chukwu, Temperature dependent rheological property of copper oxide nanoparticles suspension, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 1150-1154.
- [89] PraveenK. Namburu, DevdattaP. Kulkarni, Debasmita Misra, DebendraK. Das, Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 32 (2007) 397-402.
- [90] Ying Yang, Z.George Zhang, EricA. Grulke, WilliamB. Anderson, Gefei Wu, Heat transfer properties of nanoparticle-in-fluid dispersions (nanofluids) in laminar flow, *Int. J. Heat Mass Transfer* 48 (2005) 1107–1116.
- [91] P. Keblinski, J.A. Eastman, D.G. Cahill, Nanofluids for thermal transport, *Materials Today* 8 (2005) 36–44.
- [92] S.K. Das, S.U.S. Choi, H.E. Patel, Heat transfer in nanofluids - a review, *Heat Transfer Engineering* 27 (2006) 3–19.
- [93] H. Masuda, A. Ebata, K. Teramae, N. Hishinuma, Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  ultra-fine particles), *Netsu Bussei* 4 (1993) 227–233 (in Japanese).
- [94] B.C. Pak, Y.I. Cho, Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles, *Experimental Heat Transfer* 11 (1998) 151–170.
- [95] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Dover Publications, Inc., New York, 1956.

- [96] S.K. Das, N. Putra, W. Roetzel, Pool boiling characteristics of nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 851-862.
- [97] N. Putra, W. Roetzel, S.K. Das, Natural convection of nanofluids, *Heat and Mass Transfer* 39 (2003) 775–784.
- [98] Y. Ding, H. Alias, D. Wen, A.R. Williams, Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids), *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49 (2006) 240–250.
- [99] R. Prasher, D. Song, J. Wang, P.E. Phelan, Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 133108-1–133108-3.
- [100] D. Wen, Y. Ding, Natural convective heat transfer of suspensions of titanium dioxide nanoparticles (nanofluids), *IEEE Transactions on Nanotechnology* 5 (2006) 220–227.
- [101] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Transactions of the Society of Rheology* 3 (1959) 137–152.
- [102] L.E. Nielsen, Generalized equation for the elastic moduli of composite materials, *Journal of Applied Physics* 41 (1970) 4626–4627.
- [103] G.K. Batchelor, The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles, *Journal of Fluid Mechanics* 83 (1977) 97-117.
- [104] R.L. Hamilton, O.K. Crosser, Thermal conductivity of heterogeneous two component systems, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 1 (1962) 187–191.

- [105] P.M. Hui, X. Zhang, A.J. Markworth, D. Stroud, Thermal conductivity of graded composites: numerical simulations and an effective medium approximation, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 5497–5503.
- [106] Q.-Z. Xue, Model for effective thermal conductivity of nanofluids, *Physics Letters A* 307 (2003) 313–317.
- [107] W. Yu, S.U.S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Hamilton–Crosser model, *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004) 355–361.
- [108] H. Xie, M. Fujii, X. Zhang, Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 2926–2932.
- [109] L. Gao, X.F. Zhou, Differential effective medium theory for thermal conductivity in nanofluids, *Physics Letters A* 348 (2006) 355–360.
- [110] H.U. Kang, S.H. Kim, J.M. Oh, Estimation of thermal conductivity of nanofluid using experimental effective particle volume, *Experimental Heat Transfer* 19 (2006) 181–191.
- [111] W. Yu, S.U.S. Choi, An effective thermal conductivity model of nanofluids with a cubical arrangement of spherical particles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005) 580–586.
- [112] J. Sabbaghzadeh, S. Ebrahimi, Effective thermal conductivity of nanofluids containing cylindrical nanoparticles, *International Journal of Nanoscience* 6 (2007) 45–49.
- [113] Y. Ren, H. Xie, A. Cai, Effective thermal conductivity of nanofluids containing spherical nanoparticles, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005) 3958–3961.

- [114] Y. Xuan, Q. Li, W. Hu, Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids, *AIChE Journal* 49 (2003) 1038–1043.
- [115] J. Koo, C. Kleinstreuer, A new thermal conductivity model for nanofluids, *Journal of Nanoparticle Research* 6 (2004) 577–588.
- [116] R. Prasher, P. Bhattacharya, P.E. Phelan, Thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluids), *Physical Review Letters* 94 (2005) 025901-1–025901-4.
- [117] J. Eapen, J. Li, S. Yip, Mechanism of thermal transport in dilute nanocolloids, *Physical Review Letters* 98 (2007) 028302-1–028302-4.
- [118] K.C. Leong, C. Yang, S.M.S. Murshed, A combined static and dynamic mechanisms-based model for the effective thermal conductivity of nanofluids, in: *Nanofluids: Fundamentals and Applications Conference*, Copper Mountain, Colorado, USA, 16–20 September 2007.
- [119] P. Keblinski, Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles (nanofluids), *Int. J. Heat Mass Transfer* 45 (2002) 855–863.
- [120] J.A. Eastman, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi, P. Keblinski, Thermal transport in nanofluids, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34 (2004) 219–246.
- [121] Q. Li, Y. Xuan, A preliminary analysis of the intensified thermal conductivity mechanism of nanofluids, *J. Eng. Therm. Energy Power* 17 (584) (2002) 568–571.
- [122] H.Q. Xie, T.G. Xi, J.C. Wang, Study on the mechanism of heat conduction in nanofluid medium, *Acta Phys. Sin.* 52 (2003) 1444–1449.

- [123] R. Prasher, P.E. Phelan, P. Bhattacharya, Effect of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluid), *Nano Lett.* 6 (2006) 1529–1534.
- [124] W. Evans, R. Prasher, J. Fish, P. Meakin, P. Phelan, P. Keblinski, Effect of aggregation and interfacial thermal resistance on thermal conductivity of nanocomposite and colloidal nanofluids, *Int. J. Heat Mass Transfer* 51 (2008) 1431–1438.
- [125] H. Zhu, C. Zhang, S. Liu, Effects of nanoparticle clustering and alignment on thermal conductivities of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aqueous nanofluids, *Appl. Phys. Lett.* 89 (23123) (2006) 1–3.
- [126] K.C. Leong, C. Yang, S.M.S. Murshed, A model for the thermal conductivity of nanofluids-the effect of interfacial layer, *J. Nanopart. Res.* 8 (2006) 245–254.
- [127] W. Yu, S.U.S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal of nanofluids: a renovated maxwell model, *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 167–171.
- [128] W. Yu, S.U.S. Choi, The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: a renovated Hamilton–Crosser model, *J. Nanopart. Res.* 6 (2004) 355–361.
- [129] Shawn A. Putnam, David G. Cahill, Benjamin J. Ash, Linda S. Schadler, High-precision thermal conductivity measurements as a probe of polymer/nanoparticle interfaces, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6785–6788.
- [130] Ce-Wen Nan, R. Birringer, D.R. Clarke, H. Gleiter, Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6692–6699.

- [131] S.P. Jang, S.U.S. Choi, Role of Brownian motion in the enhanced thermal conductivity of nanofluids, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4316–4318.
- [132] R. Prasher, P. Bhattacharya, P.E. Phelan, Thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluids), *Phys. Rev. Lett.* 94 (025901) (2005) 1–4.
- [133] J. Koo, C. Kleinstreuer, Impact analysis of nanoparticle motion mechanisms on the thermal conductivity of nanofluids, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 32 (2005) 1111–1118.
- [134] J.C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Second ed. Clarendon Press, Oxford, UK, 1881.
- [135] L. Schwartz, E. Garboczi, D. Bentz, Interfacial transport in porous media: application to dc electrical conductivity of mortars, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5898–5908.
- [136] Q.-Z. Xue, Model for effective thermal conductivity of nanofluids, *Phys. Lett., A* 307 (2003) 313–317.
- [137] J. Kim, Y.T. Kang, C.K. Choi, Analysis of convective instability and heat transfer characteristics of nanofluids, *Phys. Fluids* 16 (2004) 2395–2401.
- [138] Q. Xue, W.-M. Xu, A model of thermal conductivity of nanofluids with interfacial shells, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 298–301.
- [139] S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, J.A. Eastman, Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, *J. Heat Transfer* 121 (1999) 280–289.
- [140] Y. Xuan, Q. Li, W. Hu, Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids, *AIChE J.* 49 (2003) 1038–1043.

- [141] B.X. Wang, L.P. Zhou, X.F. Peng, A fractal model for predicting the effective thermal conductivity of liquid with suspension of nanoparticles, *Int. J. Heat Mass Transfer* 46 (2003) 2665–2672.
- [142] D.H. Kumar, H.E. Patel, V.R.R. Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, S.K. Das, Model for heat conduction in nanofluids, *Phys. Rev. Lett.* 93 (144301) (2004) 1–4.
- [143] P. Bhattacharya, S.K. Saha, A. Yadav, P.E. Phelan, R.S. Prasher, Brownian dynamics simulation to determine the effective thermal conductivity of nanofluids, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6492–6494.
- [144] C.-W. Nan, Z. Shi, Y. Lin, A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites, *Chem. Phys. Lett.* 375 (2003) 666–669.
- [145] Q. Xue, Model for the effective thermal conductivity of carbon nanotube composites, *Nanotechnology* 17 (2006) 1655–1660.
- [146] S. Kabelac, J.F. Kuhnke, Heat transfer mechanisms in nanofluids experiments and theory, in: *Proceedings of 13th International Heat Transfer Conference, Sydney, Australia, 2006*.
- [147] H. Xie, H. Lee, W. Youn, M. Choi, Nanofluids containing multiwalled carbon nanotubes and their enhanced thermal conductivities, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 4967–4971.
- [148] D. Lee, J.W. Kim, B.G. Kim, A new parameter to control heat transport in nanofluids: Surface charge state of the particle in suspension, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 4323–4328.



- [149] R. Prasher, P.E. Phelan, P. Bhattacharya, Effect of aggregation kinetics on the thermal conductivity of nanoscale colloidal solutions (nanofluid), *Nano Letters* 6 (2006) 1529–1534.
- [150] J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, G. Soyez, L.J. Thompson, R.J. Dimelfi, Novel thermal properties of nanostructured materials, *Materials Science Forum* 312–314 (1999) 629–634.
- [151] Y. Xuan, Q. Li, Investigation on convective heat transfer and flow features of nanofluids, *Journal of Heat Transfer* 125 (2003) 151–155.
- [152] F.W. Dittus, L.M.K. Boelter, Heat transfer in automobile radiators of the tubular type, *Publications in Engineering*, vol. 2, University California, Berkeley, 1930, pp. 443–461.
- [153] D. Wen, Y. Ding, Convective heat transfer of nanofluids at the entrance region under laminar flow conditions, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004) 5181–5188.
- [154] S.Z. Heris, S.G. Etemad, M.S. Esfahany, Experimental investigation of oxide nanofluids laminar flow convective heat transfer, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 33 (2006) 529–535.
- [155] W.Y. Lai, B. Ducelescu, P.E. Phelan, R.S. Prasher, Convective heat transfer with nanofluids in a single 1.02-mm tube, in: *Proceedings of ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE 2006)*, Chicago, USA, 2006.
- [156] J.-Y. Jung, H.-S. Oh, H.-Y. Kwak, Forced convective heat transfer of nanofluids in microchannels, in: *Proceedings of ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE 2006)*, Chicago, USA, 2006.

- [157] L. Xue, P. Keblinski, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi, J.A. Eastman, Effect of liquid layering at the liquid–solid interface on thermal transport, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47 (2004) 4277–4284.
- [158] P. Bhattacharya, S.K. Saha, A. Yadav, P.E. Phelan, R. Prasher, Brownian dynamics simulation to determine the effective thermal conductivity of nanofluids, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 6492–6494.
- [159] Y. Xuan, K. Yu, Q. Li, Investigation on flow and heat transfer of nanofluids by the thermal Lattice Boltzmann model, *Progress in Computational Fluid Dynamics* 5 (2005) 13–19.
- [160] E.E.B. Maiga, S.J. Palm, C.T. Nguyen, G. Roy, N. Galanis, Heat transfer enhancement by using nanofluids in forced convection flows, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 26 (2005) 530–546.
- [161] S.J. Palm, G. Roy, C.T. Nguyen, Heat transfer enhancement with the use of nanofluids in radial flow cooling systems considering temperature-dependent properties, *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 2209–2218.
- [162] K. Khanafer, K. Vafai, M. Lightstone, Buoyancy-driven heat transfer enhancement in a two-dimensional enclosure utilizing nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46 (2003) 3639–3653.
- [163] G. Roy, C.T. Nguyen, P.-R. Lajoie, Numerical investigation of laminar flow and heat transfer in a radial flow cooling system with the use of nanofluids, *Superlattices and Microstructures* 35 (2004) 497–511.
- [164] R.-Y. Jou, S.-C. Tzeng, Numerical research of nature convective heat transfer enhancement filled with nanofluids in rectangular enclosures, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 33 (2006) 727–736.

[165] Praveen K. Namburu, Devdatta P. Kulkarni, Debasmita Misra, Debendra K. Das, Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture, (2007) 397-402.

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

### **ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ – ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ**

#### **1. ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ – ΟΡΙΣΜΟΣ**

Έχουμε μάθει για τις τρεις καταστάσεις της ύλης (στερεά, υγρά, αέρια) και για τις μεταξύ τους μεταπτώσεις (τήξη, εξάτμιση, εξάχνωση, κλπ.), για τα καθαρά συστατικά και τα ομοιογενή μίγματα, όπου οι χημικές ουσίες ευρίσκονται διασπαρμένες σε μοριακή κλίμακα. Υπάρχει, όμως και μία ενδιάμεση κατηγορία υλικών μεταξύ των καθαρών συστατικών και των μοριακά διασπαρμένων συστημάτων, στα οποία, αν και ένα συστατικό είναι μικροδιασπαρμένο σε ένα άλλο, ο βαθμός της διασποράς ή το μέγεθος των διασπαρμένων σωματιδίων δεν πλησιάζει τα αντίστοιχα των μοριακών μιγμάτων. Τα συστήματα αυτά, γνωστά ως κολλοειδή συστήματα, εμφανίζουν ειδικές ιδιότητες με μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον. Τα κολλοειδή συστήματα, λοιπόν, αποτελούνται από μια διασπαρμένη ή ασυνεχή φάση σε μία κατάσταση λεπτού διαμερισμού, η οποία είναι κατανεμημένη ομοιόμορφα σε ένα μέσο διασποράς ή συνεχή φάση. Τόσο η συνεχής όσο και η ασυνεχής φάση μπορεί να είναι στερεή, υγρή, ή αέρια.

#### **2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

Σύμφωνα με τον Svedberg, οι μέθοδοι παρασκευής των κολλοειδών θα μπορούσαν να χωριστούν σε δύο ομάδες: στις μεθόδους συσσωμάτωσης και στις μεθόδους διασποράς. Στην πρώτη ομάδα, αρχίζοντας από μοριακά διαλύματα, δημιουργούνται συνθήκες, στις οποίες τα χωριστά μόρια συνενώνονται σχηματίζοντας συσσωματώματα κολλοειδών διαστάσεων. Στη δεύτερη ομάδα, μια ογκώδης ή αδρομερής φάση μικροδιασπείρεται μέχρι κολλοειδής διαστάσεις σε μία άλλη φάση. Πρέπει να σημειώσουμε ότι η παραπάνω διάκριση, αν και αρκετά χρήσιμη, δεν είναι απόλυτη γι' αυτό κι εμείς θα ασχοληθούμε με τις μεθόδους συσσωμάτωσης.

#### **3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ**

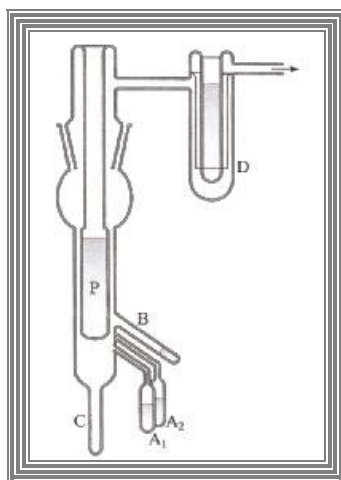
Οι καθοριστικοί παράγοντες στις μεθόδους συσσωμάτωσης είναι η παραγωγή των πυρήνων (αρχικών εμβρύων), η αύξησή τους και η σταθεροποίησή τους. Στους

υπέρκορους ατμούς ή στα υπέρθερμα υγρά, οι πυρήνες της νέας φάσης σχηματίζονται μόνο σε υπερκορεσμένα συστήματα. Στην προκειμένη περίπτωση, ο απαιτούμενος υπερκορεσμός προκύπτει με την παραγωγή -με μία χημική διεργασία- προϊόντων ελάχιστα διαλυτών στο δεδομένο διαλύτη, ή προσθέτοντας στο διάλυμα ένα άλλο συστατικό, το οποίο μειώνει τη διαλυτότητα της προς διασπορά ουσίας (π.χ. προσθέτοντας νερό σε ένα διάλυμα θείου σε αιθανόλη).

Καταρχήν, κάθε αντίδραση ιζηματοποίησης μπορεί να οδηγήσει στην παρασκευή κolloειδούς, αρκεί, η αντίδραση να γίνεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων. Η αύξηση αυτή καθορίζεται τόσο από τις συνθήκες υπερκορεσμού όσο και από την συσσωμάτωση των μικροσωματιδίων προς μεγαλύτερα σωματίδια. Έτσι, ένας αργός ρυθμός παραγωγής νέων πυρήνων και μια ταχεία συσσωμάτωση οδηγούν στο σχηματισμό ενός μικρού αριθμού μεγάλων σωματιδίων. Αντίθετα, ένας υψηλός ρυθμός παραγωγής νέων πυρήνων (π.χ. με αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων) και μία αργή συσσωμάτωση (π.χ. απουσία ηλεκτρολυτών) οδηγούν σε λεπτές διασπορές.

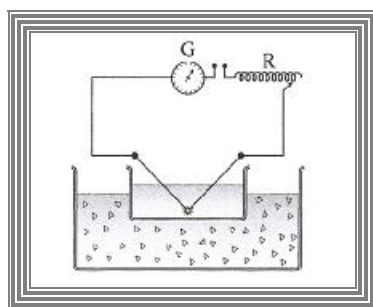
#### *4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΜΕ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΑΤΜΩΝ*

Μία τυπική συσκευή, που χρησιμοποιείται στην περίπτωση αυτή, φαίνεται στην εικόνα Π<sub>1</sub>. Τα δοχεία A<sub>1</sub> και A<sub>2</sub> γεμίζονται με το διαλύτη ενώ η προς διασπορά ουσία ευρίσκεται στο δοχείο B. Τα δοχεία A<sub>1</sub> και A<sub>2</sub> εμβαπτίζονται σε υγρό άζωτο και η διάταξη απαεριώνεται μέσω της ψυχροπαγίδας D με την εφαρμογή κενού. Στη συνέχεια, το εσωτερικό δοχείο P πληρούται με υγρό άζωτο και τα πλευρικά δοχεία A και B θερμαίνονται. Οι προκύπτοντες ατμοί συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του δοχείου P. Ο λόγος διαλύτη προς την προς διασπορά ουσία καθορίζεται από το λόγο των θερμοκρασιών των δοχείων τους. Ακολουθεί η απομάκρυνση του υγρού αζώτου από το δοχείο P, οπότε, το στερεό μίγμα, το οποίο έχει δημιουργηθεί στην επιφάνειά του, υγροποιείται και στάζει ως κolloειδής διασπορά στο δοχείο C. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται πολύ καθαρά κolloειδή πολλών ουσιών, για παράδειγμα, το ιώδες κolloειδές του νατρίου, το κυανοπράσινο του καλίου και του ρουβιδίου και το καστανοπράσινο του καισίου σε αιθέρα, βενζόλιο και άλλους οργανικούς διαλύτες.



Εικόνα Π<sub>1</sub> : Διάταξη παρασκευής κolloειδών με συμπύκνωση ατμών.

Μία εναλλακτική πορεία παρασκευής κolloειδών με συμπύκνωση ατμών μετάλλων είναι με τη βοήθεια ηλεκτρικού τόξο θ (μέθοδος Bredig). Μεταξύ των ηλεκτροδίων του προς διασπορά μετάλλου παράγεται ηλεκτρικό τόξο, όπως φαίνεται στην εικόνα Π<sub>2</sub>. Σε μικρή περιοχή γύρω από το βολταϊκό τόξο, αναπτύσσεται υψηλή θερμοκρασία, με συνέπεια, το μέταλλο να εξαχνώνεται. Επειδή, όμως, η θερμοκρασία στην υπόλοιπη μάζα μέσου διασποράς είναι συνήθης, τα άτομα του μετάλλου, διαχεόμενα προς τα έξω, ψύχονται και συμπυκνώνονται προς κolloειδή σωματίδια.



Εικόνα Π<sub>2</sub> : Διάταξη μεθόδου Bredig

Συχνά η μέθοδος Bredig κατατάσσεται στις μεθόδους διαμερισμού, επειδή παρασκευάζουμε κolloειδές ξεκινώντας από συμπαγείς ράβδους μετάλλου.

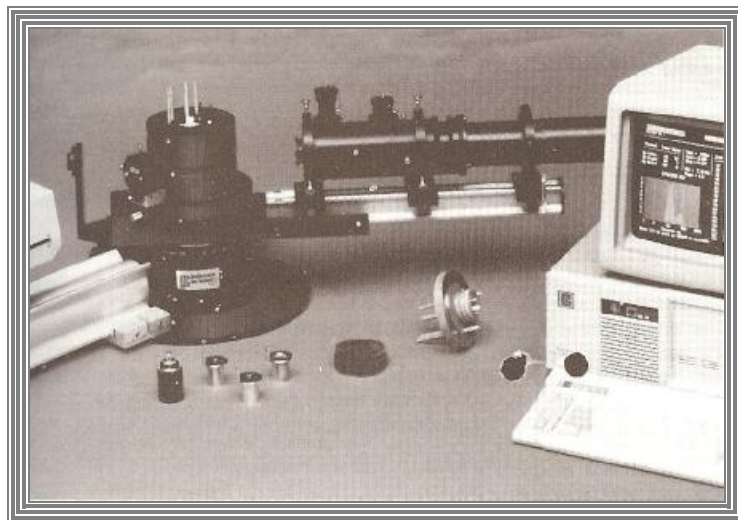
##### 5. ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

Οι ιδιότητες των κolloειδών μπορούν να μελετηθούν με μεθόδους βασισμένες στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Οι τεχνικές σκέδασης του φωτός, ιδιαίτερα οι τεχνικές σκέδασης του φωτός laser και σκέδασης

νετρονίων, είναι σήμερα πολύ σημαντικές τεχνικές παρέχουσες πληροφορίες για το μέγεθος, το σχήμα, τη διάχυση, τη δομή και τις αλληλεπιδράσεις των κolloειδών.

#### 6.Η ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΚΑΙ Η ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΙΑΧΥΣΗ

Η χρησιμοποιούμενη διάταξη είναι ανάλογη της διάταξης της εικόνας Π<sub>3</sub> με τη διαφορά ότι η πηγή φωτός είναι πηγή laser και ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι συνδεδεμένος με ταχύ συσχετιστή (correlator), ο οποίος συνήθως είναι αναπόσπαστο τμήμα ηλεκτρονικού υπολογιστή, για τη λήψη δεδομένων έντασης του σχεδιαζόμενου φωτός υπό γωνία  $\theta$ , πολλές φορές (περίπου  $10^6$ ) ανά μικρά χρονικά διαστήματα (μέχρι και  $\Delta t = 10^{-7}$  sec). Ο συσχετιστής, λοιπόν, συσχετίζει τα ενισχυμένα σήματα που στέλνει ο φωτοπολλαπλασιαστής καθώς δέχεται τα φωτόνια της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας -εξ ου δυναμικής σκέδασης του φωτός φαίνεται στην εικόνα.



Εικόνα Π<sub>3</sub> : Μία εμπορική διάταξη δυναμικής σκέδασης του φωτός

Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός στον φωτοπολλαπλασιαστή είναι το αποτέλεσμα της συμβολής της ακτινοβολίας, που προέρχεται από τα διάφορα διασπαρμένα σωματίδια του κolloειδούς, τα οποία κινούνται άτακτα λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων στο διάλυμα. Οι διακυμάνσεις αυτής της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας με το χρόνο αξιοποιούνται για τη λήψη πληροφοριών για την κινητική κατάσταση των κolloειδών σωματιδίων και, ιδιαίτερα, για τη μοριακή διάχυση. Αν, για παράδειγμα, βρεθούν στιγμιαία πολλά σωματίδια στο στοιχειώδη όγκο σκέδασης, θα προκληθεί ισχυρή σκέδαση της ακτινοβολίας. Το αντίθετο θα

συμβεί αν τα σωματίδια απομακρυνθούν από το στοιχειώδη όγκο. Επειδή ο χρόνος δειγματοληψίας,  $\Delta t$ , είναι πολύ μικρός, οι θέσεις των σωματιδίων δεν διαφοροποιούνται σημαντικά για μικρά χρονικά διαστήματα. Υπάρχει, δηλαδή, ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των σωματιδίων. Για μεγαλύτερα, βέβαια, χρονικά διαστήματα η συσχέτιση αυτή παύει να υφίσταται. Τα δεδομένα της έντασης συσχετίζονται με τον ταχύ συσχετιστή, δίνοντας τη συνάρτηση χρονικής συσχέτισης, tcf (time correlation function), την οποία ορίζουμε στη συνέχεια.

Η συσχέτιση, όπως χρησιμοποιείται στη δυναμική σκέδαση του φωτός, είναι ένα μέτρο της ομοιότητας μεταξύ δύο μεγεθών. Αν  $A(t)$  και  $B(t)$  είναι οι εντάσεις δύο χρονικά μεταβαλλόμενων τυχαίων σημάτων, η μεταξύ τους συσχέτιση ορίζεται με τη συνάρτηση:

$$G(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) \cdot B(t-t) dt \quad (1)$$

όπου  $T$  είναι ο χρόνος ολοκλήρωσης,  $t_0$  η αρχική χρονική στιγμή και  $t$  είναι η χρονική μετατόπιση ή καθυστέρηση. Η συνάρτηση  $G(t)$  ονομάζεται συνάρτηση χρονικής συσχέτισης.

Αν οι συναρτήσεις  $A(t)$  και  $B(t)$  είναι η ίδια συνάρτηση, δηλαδή, η  $B(t-t)$  είναι μία μετατοπισμένη χρονικά έκδοση της συνάρτησης  $A(t)$ , τότε η συνάρτηση  $G(t)$  ονομάζεται συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (autocorrelation function).

Τις μέσες τιμές μίας ιδιότητας σε ένα σύστημα τις παίρνουμε είτε παίρνοντας τη μέση τιμή όλου του πληθυσμού του συστήματος μια χρονική στιγμή, ή παίρνοντας τη μέση τιμή στο χρόνο της ιδιότητας ενός ή περισσότερων μελών του συστήματος. Συστήματα στα οποία οι δύο μέσες τιμές είναι οι ίδιες λέγονται εργοδικά συστήματα. Για σήματα ανεξάρτητα από τον αρχικό χρόνο και για εργοδικά συστήματα, η συνάρτηση συσχέτισης μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$G(t) = \langle A(0)B(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) \cdot B(t-t) dt \quad (2)$$

Ο συμβολισμός  $\langle \rangle$  δηλώνει μέση τιμή.

Αν  $\Delta t$  είναι ο χρόνος δειγματοληψίας σε ένα πείραμα δυναμικής σκέδασης του φωτός, οι χρόνοι  $t, \tau$  και  $T$  είναι πολλαπλάσια του  $\Delta t$ . Έστω  $N_i$  και  $N_{i+1}$  ο αριθμός των φωτονίων (ανάλογος της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας) που φτάνουν στο φωτοπολλαπλασιαστή σε δύο διαδοχικά χρονικά διαστήματα. Το γινόμενο τους αποθηκεύεται στο πρώτο κανάλι του συσχετιστή (ο συσχετιστής έχει ένα μεγάλο



αριθμό καναλιών, τυπικά 136, για την αποθήκευση δεδομένων). Η διαδικασία επαναλαμβάνεται εκατοντάδες χιλιάδες φορές και τα γινόμενα των αριθμών φωτονίων σε διαδοχικούς χρόνους αποθηκεύονται στο κανάλι 1. Με την ίδια διαδικασία τα γινόμενα των αριθμών φωτονίων  $N_i$  και  $N_{i+2}$  (τη στιγμή  $j\Delta t$  και  $(j+2)\Delta t$  αντίστοιχα) αποθηκεύονται στο κανάλι 2, τα γινόμενα των αριθμών  $N_i$  και  $N_{i+3}$  αποθηκεύονται στο κανάλι 3 κ.ο.κ. Με τα δεδομένα αυτά ο συσχετιστής δημιουργεί τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, η οποία περιγράφει την απόσβεση μιας ισχυρά συσχετιζόμενης αρχικά κίνησης των κολλοειδών σωματιδίων σε μια ασυσχέτιστη τελικά κίνηση λόγω της διάχυσης των σωματιδίων.

Η συνήθης μορφή της πειραματικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$G(t) = A + |g^2(t)| = A + \exp(-2Dq^2t) = A + \exp\left(\frac{-2T}{t^*}\right) \quad (3)$$

όπου  $D$  είναι ο συντελεστής μεταφορικής διάχυσης του κολλοειδούς σωματιδίου και  $q$  είναι το διάνυσμα σκέδασης ή άνυσμα κύματος με μέτρο:

$$q = \frac{4p}{I_s} \sin\left(\frac{q}{2}\right) \quad (4)$$

Ο χρόνος χαλάρωσης  $t^*$ , είναι ο χρόνος που απαιτείται για να μετατοπιστεί το σωματίδιο με διάχυση κατά μία απόσταση ίση με  $q^{-1}$ .

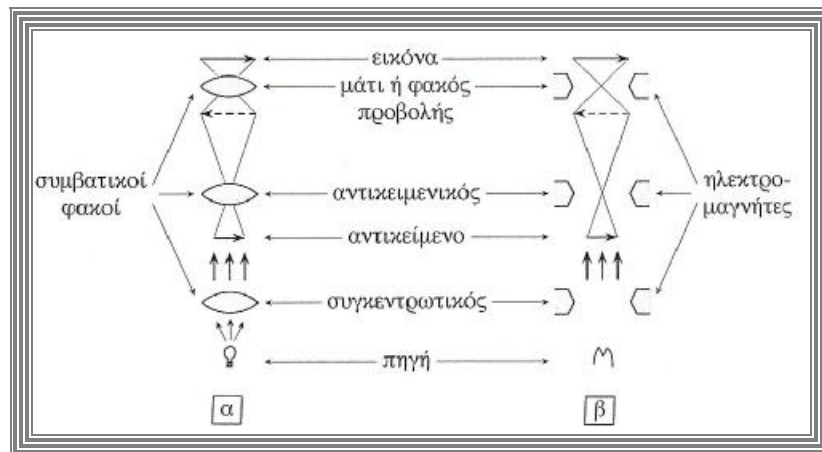
Από το συντελεστή διάχυσης  $D = \frac{1}{t^*q^2}$  μπορούμε να υπολογίσουμε το συντελεστή τριβής,  $f = \frac{kT}{D}$ , του κολλοειδούς σωματιδίου και από το  $f$  μπορούμε να υπολογίσουμε την ακτίνα μίας υδροδυναμικά ισοδύναμης με το σωματίδιο σφαίρας. Τα πειράματα, λοιπόν, δυναμικής σκέδασης του φωτός μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες και για το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων.

## 7. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Όπως βλέπουμε από την εξίσωση  $d = \frac{l}{2n \cdot hm \frac{q}{2}} = \frac{l}{2A}$ , η διακριτική ικανότητα

ενός μικροσκοπίου μπορεί να ενισχυθεί (να μικρύνει το  $\delta$ ) αν χρησιμοποιήσουμε ακτινοβολία μικρότερου μήκους κύματος από το ορατό φως. Για να δούμε απ' ευθείας σωματίδια μεγέθους κολλοειδών διαστάσεων, θα πρέπει το μήκος κύματος να είναι 2

μέχρι 4 τάξεις μεγέθους μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φωτός. Η λύση είναι οι δέσμες ηλεκτρονίων. Είναι δυνατόν να παραχθούν δέσμες ηλεκτρονίων με μήκος κύματος της τάξης του 0.01nm. Το ρόλο των φακών του οπτικού μικροσκοπίου μπορούν να παίξουν ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, τα οποία εστιάζουν τη δέσμη ηλεκτρονίων.



Εικόνα Π<sub>4</sub>: Σχηματική σύγκριση ενός οπτικού (α) και ενός ηλεκτρονικού (β) μικροσκοπίου.

Η διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δεν περιορίζεται τόσο από το μήκος κύματος της δέσμης ηλεκτρονίων όσο από άλλες τεχνικές δυσκολίες, όπως η σταθεροποίηση υψηλής ισχύος και το αριθμητικό άνοιγμα χρησιμοποιούμενων φακών. Φακοί με αριθμητικό άνοιγμα μεγαλύτερο από 0.01 δεν μπορούν μέχρι σήμερα να χρησιμοποιηθούν. Με τη βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών για την απαλοιφή των διαφόρων “θορύβων” είναι δυνατόν να έχουμε μια διακριτική ικανότητα περίπου 0.2nm, η οποία είναι συγκρίσιμη με τις ατομικές διαστάσεις. Λόγω των δονήσεων, όμως και, γενικά, των τοπικών διακυμάνσεων, τα μεμονωμένα άτομα και μόρια, στην καλύτερη των περιπτώσεων, θα φαίνονται σαν θολές κηλίδες.

Η πρακτικά χρήσιμη περιοχή παρατήρησης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι μεταξύ περίπου 1nm και 5μm. Η περιοχή αυτή υπερκαλύπτει την περιοχή των κολλοειδών διαστάσεων. Ο βαθμός μεγέθυνσης σε μία συγκεκριμένη παρατήρηση προσδιορίζεται, συνήθως, έμμεσα με τη χρήση προτύπων σωματιδίων ή δικτύων περίθλασης επακριβώς γνωστών διαστάσεων. Είναι ιδιαίτερα βοηθητικό να υπάρχει σε κάθε μικρογραφία ένα ευθύγραμμο τμήμα με την ένδειξη των πραγματικών διαστάσεων, στις οποίες αντιστοιχεί.

Οι βασικοί περιορισμοί για την παρατήρηση των κολλοειδών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι δύο:

Τα ηλεκτρόνια κινούνται ανεμπόδιστα μόνο σε πολύ υψηλό κενό. Επομένως το κολλοειδές μας θα πρέπει να ξηρανθεί επιμελέστατα πριν παρατηρηθεί. Αυτή, όμως, η διαδικασία μπορεί να αλλάξει ουσιαστικά το κολλοειδές και η παρατήρηση να μας οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα.

Το κολλοειδές μπορεί να καταστεί ασταθές όταν βομβαρδίζεται με τη δέσμη των ηλεκτρονίων οδηγώντας και πάλι σε λανθασμένα συμπεράσματα.

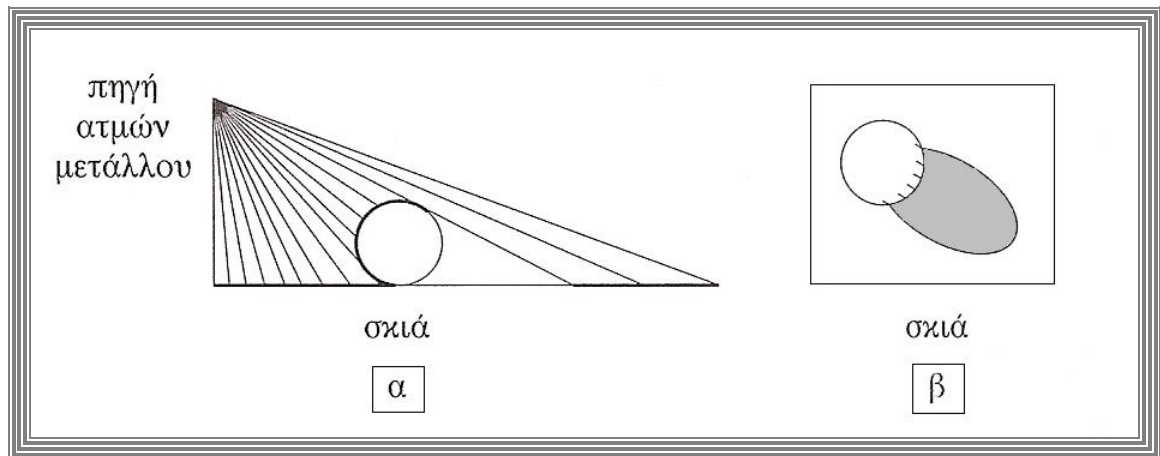
Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης, TEM (transmission electron microscopy), μια μικρή ποσότητα του μελετώμενου υλικού εναποτίθεται σε ένα διαφανές (ηλεκτρονικά) πλαστικό υπόστρωμα ή φιλμ άνθρακα (πάχους 10-20nm), το οποίο είναι τοποθετημένο σε υπέρλεπτο δίκτυο χαλκού. Το δείγμα σκεδάζει ηλεκτρόνια εκτός πεδίου παρατήρησης και η τελική εικόνα γίνεται ορατή σε φθορίζουσα οθόνη. Το ποσό σκέδασης των ηλεκτρονίων εξαρτάται από το πάχος και τον ατομικό αριθμό των ατόμων του δείγματος. Για το λόγο αυτό τα οργανικά μόρια είναι σχετικά διαφανή ηλεκτρονικά και εμφανίζουν ελάχιστο contrast με το υπόστρωμα, ενώ υλικά με άτομα βαρέων μετάλλων είναι ιδεώδη δείγματα για παρατήρηση με TEM.

Για να ενισχυθεί το contrast χρησιμοποιείται συχνά η τεχνική της σκίασης (shadow-casting). Κατά την τεχνική αυτή το προς μελέτη δείγμα τοποθετείται σε ένα θάλαμο. Στον οποίο εφαρμόζεται υψηλό κενό. Στη συνέχεια ένα βαρύ μέταλλο, όπως ο χρυσός, εξαχνώνεται υπό κενό στον ίδιο θάλαμο. Ο ατμός του μετάλλου συμπυκνώνεται σε όλες τις ψυχρότερες επιφάνειες του θαλάμου περιλαμβανομένης και της επιφάνειας του δείγματος. Αν το εξαχνούμενο μέταλλο είναι τοποθετημένο παράπλευρα, η συμπύκνωση θα γίνει ανομοιόμορφα αφήνοντας μία “σκιά” στο δείγμα και έναν πλευρικό φωτισμό (βλέπε εικόνα Π<sub>4</sub>).

Γνωρίζοντας τη γωνία σκίασης και μετρώντας το μήκος της σκιάς, μπορούμε να εκτιμήσουμε, με απλή τριγωνομετρία, το πάχος του δείγματος. Αν το δείγμα σκιασθεί ελαφρά υπό δύο διαφορετικές γωνίες, μπορούμε να δημιουργήσουμε μια ακόμη ακριβέστερη τρισδιάστατη εικόνα του.

Όταν το οργανικό συστατικό έχει διπλούς δεσμούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια εναλλακτική τεχνική αύξησης του contrast γνωστή ως τεχνική βαφής (staining). Τα

μέσα βαφής είναι συνήθως οξειδία οσμίου ή ρουθηνίου. Η φάση η περιέχουσα το βαμμένο οργανικό συστατικό καθίσταται έτσι ευδιάκριτη.



Εικόνα Π<sub>5</sub>: Η σκίαση σωματιδίου με μεταλλικό ατμό. α) Πλευρική παρατήρηση. β) Κάτοψη.

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM (scanning electron microscopy) μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων μέσης ενέργειας, από λεπτό σύρμα βολφραμίου, εστιάζεται με ένα σύστημα μαγνητικών φακών σε μία επιφάνεια διαμέτρου 5-15nm σε ένα κενό θάλαμο. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το προς παρατήρηση δοκίμιο σε μία σειρά μέχρι και 1000 διαδοχικών παράλληλων σαρώσεων (raster). Οι ηλεκτρονιακές αυτές σαρώσεις αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγουν διάφορα σήματα, όπως, δευτεροταγή εκπομπή ηλεκτρονίων - SEE (secondary electron emission), οπισθία σκέδαση ηλεκτρονίων -BSE (back-scattered electrons), ακτίνες Χ. Το καθένα από τα σήματα αυτά μπορεί να εμφανισθεί σε μία οθόνη σωλήνα καθοδικών ακτίνων - CRT (cathode ray tube) και να φωτογραφηθεί. Με την τεχνική SEE τα σωματίδια φαίνονται διάχυτα φωτισμένα, οπότε μπορεί να μετρηθεί το μέγεθός τους και να μελετηθεί η συσσωμάτωσή τους, αλλά υπάρχει περιορισμένη ένδειξη του ύψους (ή του βάθους). Αντίθετα, με την τεχνική BSE τα σωματίδια φαίνονται να φωτίζονται από μία σημειακή πηγή και η προκύπτουσα σκιά οδηγεί σε μία καλή αίσθηση του βάθους. Έτσι, η τεχνική SEM είναι ιδεώδης για τη μελέτη της τοπογραφίας των επιφανειών, σε αντίθεση με την τεχνική TEM, η οποία δεν μπορεί να μας δώσει λεπτομέρειες για το ανάγλυφο των επιφανειών.

Η διακριτική ικανότητα στο SEM είναι περίπου 5nm και η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι, γενικά, μικρότερη από τη μεγέθυνση του TEM. Το μεγάλο πλεονέκτημα, όμως, του SEM είναι το μεγάλο βάθος εστίασης που επιτυγχάνεται

λόγω του μικρού αριθμητικού του ανοίγματος. Σε μεγεθύνσεις της τάξης των οπτικών μικροσκοπίων το SEM μπορεί να επιτύχει ένα βάθος εστίασης εκατοντάδες φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο βάθος των οπτικών μικροσκοπίων. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη μελέτη των επιφανειών, όπως προαναφέραμε και των σχημάτων των κολλοειδών σωματιδίων.

Υπάρχει σήμερα ένας μεγάλος αριθμός προηγμένων τεχνικών για τη μελέτη των επιφανειών, πέραν της τεχνικής SEM. Οι τεχνικές αυτές είναι ευρύτερα γνωστές με τα ακρωνύμιά τους από τα αρχικά των ονομασιών τους στα αγγλικά. Αναφέρουμε ενδεικτικά την τεχνική AFM (atomic force microscopy), STM (scanning tunneling microscopy), AES (Auger electron spectroscopy), UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), SIMS (secondary-ion mass spectroscopy), LEED (low-energy electron diffraction), FIM (field ionization microscopy). Συνδυασμός αυτών των τεχνικών επιτρέπει τον τοπογραφικό, χημικό και κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό επιφανειών.

#### **8.ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ – ΟΡΙΣΜΟΣ**

Ρεολογία είναι η επιστήμη που μελετά την παραμόρφωση και τη ροή των υλικών υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων. Η ρεολογία των κολλοειδών είναι ένα αντικείμενο τεράστιας τεχνολογικής σημασίας καθώς, συχνά, η ρεολογική συμπεριφορά ενός κολλοειδούς καθορίζει τη χρησιμότητά του ή την καταλληλότητά του. Η ρεολογική αυτή συμπεριφορά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως:

- Το ιξώδες του μέσου διασποράς
- Τη συγκέντρωση
- Το σχήμα και το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων
- Τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-σωματιδίου και μέσου διασποράς-σωματιδίου.

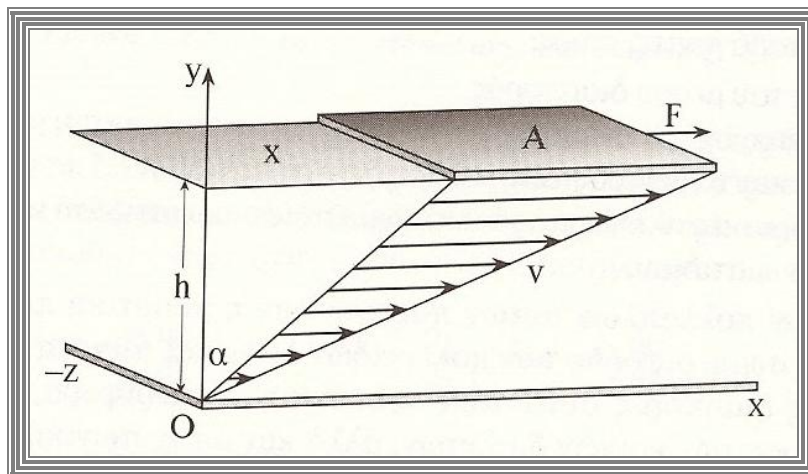
Λόγω των πολλαπλών αυτών παραγόντων η ποσοτική περιγραφή της ρεολογικής συμπεριφοράς των κολλοειδών δεν είναι πάντοτε εύκολη. Στις κολλοειδής διασπορές συναντάμε νευτωνική συμπεριφορά, ανάλογη της συμπεριφοράς των κοινών διαλυτών, αλλά και μη νευτωνική ή και ιξωδοελαστική συμπεριφορά ανάλογη των πολυμερών.

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι το αντικείμενο της ρεολογίας των κολλοειδών είναι ευρύτατο.

### 9.ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ

Το ιξώδες ενός ρευστού είναι ένα μέτρο της εσωτερικής αντίστασης που παρουσιάζει το ρευστό κατά τη σχετική κίνηση των διαφόρων μερών του. Ορίζεται ως ο συντελεστής αναλογίας μεταξύ της ασκούμενης διατμητικής τάσης στο ρευστό και του ρυθμού διάτμησης του ρευστού.

Ας θεωρήσουμε δύο παράλληλες πλάκες εμβαδού  $A$ , μεταξύ των οποίων υπάρχει ένα υγρό ιξώδους  $\eta$ . Αν στη μία πλάκα ασκείται δύναμη  $F$  παράλληλη προς τον άξονα των  $x$ , η πλάκα θα μετακινηθεί προς τη διεύθυνση  $x$ , όπως φαίνεται στην εικόνα  $\Pi_6$ . Στο υγρό ασκείται μία διατμητική τάση ίση με το λόγο  $F/A$ . Προς το παρόν περιοριζόμαστε να τονίσουμε ότι η τάση αυτή έχει διαστάσεις πίεσης. Στην παρούσα ανάλυση το υγρό θεωρείται ως συνεχές μέσο. Επιπλέον θεωρείται ότι τα στρώματα του υγρού σε άμεση επαφή με τις δύο πλάκες κινούνται με την ταχύτητα των πλακών. Έτσι το κατώτατο στρώμα έχει μηδενική ταχύτητα, ενώ το ανώτατο έχει ταχύτητα ίση με την ταχύτητα της άνω πλάκας. Τα ενδιάμεσα στρώματα του υγρού έχουν ενδιάμεσες ταχύτητες. Αυτή είναι η συνθήκη της στρωτής ροής και ισχύει για μικρές ταχύτητες.



Εικόνα  $\Pi_6$  : Η διατμητική τάση και η ταχύτητα του ρευστού κατά τη στρωτή ροή.

Μπορούμε να φανταστούμε μέσα στο υγρό δύο στρώματα σε απόσταση  $dy$  μεταξύ τους, κατά μήκος της οποίας η ταχύτητα μεταβάλλεται κατά  $dv$ . Ο νόμος ιξώδους του Νεύτωνα λέει ότι η ασκούμενη διατμητική τάση είναι ανάλογη της

μεταβολής  $dv/dy$  και ο συντελεστής αναλογίας είναι το (διατμητικό) ιξώδες,  $\eta$ , του υγρού, δηλαδή:

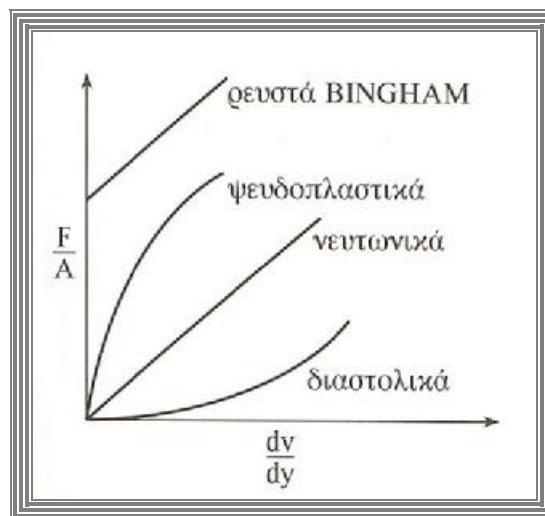
$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (5)$$

Η διάτμηση,  $\gamma$ , η ασκούμενη στο υγρό της εικόνας  $\Pi_6$ , είναι ίση με  $dx/dy$ . Επειδή  $dv = (dx/dt)$ , η εξίσωση (1) μπορεί εναλλακτικά να γραφεί ως εξής:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dx}{dy} = \eta \frac{dx}{dt} = \eta \frac{dg}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

Όπου  $\dot{\gamma}$  είναι ο ρυθμός διάτμησης και έχει διαστάσεις  $[\text{χρόνος}]^{-1}$ .

Η εξίσωση (5) είναι η εξίσωση ορισμού του ιξώδους. Ρευστά υπακούοντα στην εξίσωση αυτή ονομάζονται νευτωνικά ρευστά. Το ιξώδες των ρευστών αυτών είναι μία χαρακτηριστική τους ιδιότητα για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Η νευτωνική συμπεριφορά συγκρίνεται με τη μη νευτωνική συμπεριφορά στην εικόνα  $\Pi_7$ . Η εξίσωση (6) μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση των μη νευτωνικών ρευστών για τον προσδιορισμό του φαινομενικού τους ιξώδους. Όπως βλέπουμε στην εικόνα, το “ιξώδες” στα μη νευτωνικά ρευστά (η κλίση των γραμμών της εικόνας) είναι συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης. Πυκνές κolloειδής διασπορές ή διασπορές ασύμμετρων σωματιδίων εμφανίζουν συνήθως μη νευτωνική συμπεριφορά λόγω του σχηματισμού μιας “δομής” στο σύστημα ή του προσανατολισμού των ασύμμετρων σωματιδίων του οφειλόμενου στη μεταβολή της ταχύτητας ή το ρυθμό διάτμησης.



Εικόνα  $\Pi_7$  : Σύγκριση νευτωνικής και μη νευτωνικής συμπεριφοράς.

Ένας εναλλακτικός ορισμός του ιξώδους προκύπτει ως εξής: Πολλαπλασιάζοντας τα δύο σκέλη της εξίσωσης (5) με το  $dv/dy$  παίρνουμε:

$$\frac{F}{A} \frac{dv}{dy} = \frac{Fdx}{A dy} = \frac{dE}{dt} = h \left( \frac{dv}{dy} \right)^2 \quad (7)$$

Αν επικεντρωθούμε στην τελευταία ισότητα διαπιστώνουμε ότι ο ρυθμός υποβάθμισης της κινητικής ενέργειας σε θερμική (viscous dissipation) ανά μονάδα όγκου του ρευστού είναι ανάλογος του τετραγώνου της μεταβολής της ταχύτητας. Ο συντελεστής αναλογίας είναι πάλι το ιξώδες του ρευστού.

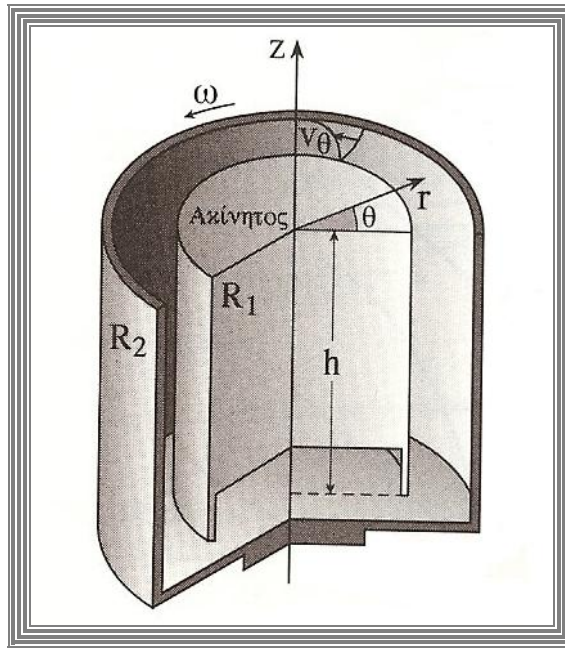
#### 10.ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

Η μέτρηση του ιξώδους των κολλοειδών διασπορών μπορεί να γίνει με τρεις κλασσικές τεχνικές:

- Περιστροφικό ιξωδόμετρο Couette
- Ιξωδόμετρο κώνου – πλακιδίου
- Τριχοειδές ιξωδόμετρο

Εμείς θα εξετάσουμε την τεχνική με περιστροφικό ιξωδόμετρο Couette. Η αρχή λειτουργίας του περιστροφικού ιξωδομέτρου Couette παρουσιάζεται στην εικόνα Π<sub>8</sub>, όπου φαίνεται μία τομή του. Το ιξωδόμετρο αποτελείται από δύο ομοαξονικούς ισουψείς κυλίνδρους, από τους οποίους, ο εσωτερικός, ακτίνας  $R_1$ , είναι ακίνητος, ενώ ο εξωτερικός, ακτίνας  $R_2$ , περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $\omega$ , υπό την επίδραση μίας εξωτερικής ροπής  $M$ . Το κενό μεταξύ των δύο κυλίνδρων, πάχους  $b(=R_2-R_1)$ , πληρούται με την κολλοειδή διασπορά, η οποία διατέμνεται, όταν ο εξωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται.





Εικόνα Π<sub>8</sub> : Τομή του περιστροφικού ιξωδομέτρου Couette

Το ιξωδόμετρο κατασκευάζεται, έτσι, ώστε οι αναπτυσσόμενες διατμητικές τάσεις στο εξεταζόμενο ρευστό να είναι σταθερές. Για να συμβεί αυτό, πρέπει η κατανομή της ταχύτητας κατά τη διεύθυνση της γωνίας  $\theta$ ,  $v_{\theta}(r)$ , να είναι γραμμική (ή να μπορεί να θεωρηθεί γραμμική χωρίς σημαντικό σφάλμα). Υπ'αυτές τις συνθήκες, ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού δίνεται από την εξίσωση:

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{\theta}(r=R_2)}{b} = \frac{\omega R_2}{R_1 - R_2} \quad (8)$$

Η ασκούμενη διατμητική τάση είναι :

$$\frac{F}{A} = \frac{\frac{M}{R_2}}{2pR_2h} \quad (9)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2),(4),(5) παίρνουμε για το φαινομενικό ιξώδες της κολλοειδούς διασποράς για το δεδομένο ρυθμό διάτμησης :

$$h = \frac{\frac{M}{R_2}}{\frac{2pR_2h}{\omega R_2}} = \frac{M(R_2 - R_1)}{2p\omega h R_2^3} \quad (10)$$



Εικόνα Π<sub>9</sub> : Εμπορικό (Bookfield) περιστροφικό ιξωδόμετρο Couette

Για τη χάραξη της πλήρους καμπύλης ροής του ρευστού (ανάλογης των γραμμών που παρουσιάζονται στην εικόνα Π<sub>9</sub>) λαμβάνεται μία σειρά πειραματικών μετρήσεων της διαμηθικής τάσης  $F/A$  και του ρυθμού διάτμησης  $\dot{\gamma}$  μεταβάλλοντας την ταχύτητα περιστροφής του εξωτερικού κυλίνδρου.

Υπάρχει ένα πλήθος εμπορικά διαθέσιμων ιξωδομέτρων που στηρίζονται στην παραπάνω αρχή. Λόγω της ευελιξίας που παρουσιάζουν στο σχεδιασμό τους, σε αρκετά από τα εμπορικά διαθέσιμα ιξωδόμετρα περιστρέφεται ο εσωτερικός κύλινδρος αντί του εξωτερικού. Η ανάλυση στην περίπτωση αυτή είναι ανάλογη της παραπάνω ανάλυσης του περιστρεφόμενου εξωτερικού κυλίνδρου. Στην εικόνα φαίνεται ένα τέτοιο εμπορικό αναλογικό ιξωδόμετρο, το οποίο δίνει το φαινομενικό ιξώδες (από την ένδειξη και τους συνοδευτικούς πίνακες), όταν ο εσωτερικός κύλινδρος (που φαίνεται στην εικόνα) περιστρέφεται στον κύλινδρο-δοχείο με την κολλοειδή διασπορά. Στο συγκεκριμένο ιξωδόμετρο ο εσωτερικός κύλινδρος μπορεί να περιστρέφεται με οκτώ διαφορετικές ταχύτητες και υπάρχουν επτά διαφορετικοί (εσωτερικοί) κύλινδροι, οι οποίοι μπορούν να εναλλάσσονται (συνολικά  $7 \times 8 = 56$  ρυθμοί διάτμησης). Σήμερα υπάρχει ένας αριθμός τέτοιων ψηφιακών ιξωδομέτρων, τα οποία δίνουν απ' ευθείας το ιξώδες της κολλοειδούς διασποράς.

#### **11.ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ**

Η σταθερότητα των λυόφοβων κολλοειδών ενισχύεται συχνά με την προσθήκη ευδιάλυτου λυόφιλου υλικού που προσροφάται πάνω στην επιφάνεια των

σωματιδίων (του λυόφοβου κολλοειδούς). Το προσροφίμενο αυτό υλικό αναφέρεται συχνά σαν προστατευτικό μέσο του κολλοειδούς. Ο μηχανισμός σταθεροποίησης είναι, συνήθως, αρκετά πολύπλοκος, καθώς ένας αριθμός παραγόντων μπορούν να τον επηρεάζουν:

- Αλληλεπίδραση ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων

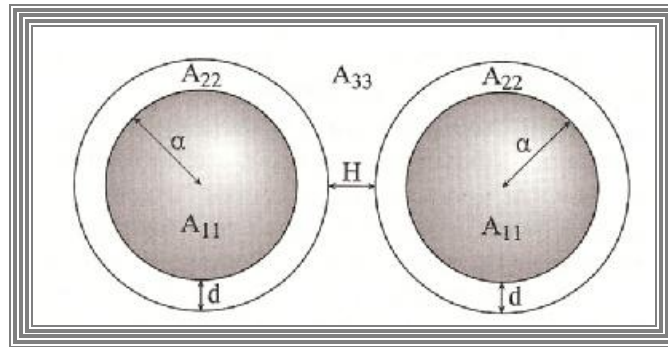
Αν το προστατευτικό μέσο ιονίζεται και φέρει φορτίο ομώνυμο με εκείνο των σωματιδίων (π.χ. ανιονική τασιενεργός ουσία προσροφημένη σε αρνητικά φορτισμένα σωματίδια), τότε η ηλεκτροστατική άπωση λόγω διπλοστοιβάδας θα ενισχυθεί. Το προσροφίμενο σταθεροποιητικό μέσο, ακόμη και αν δεν είναι ιονικό, θα επηρεάσει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων μετατοπίζοντας το επίπεδο Stern μακριά από την επιφάνεια του σωματιδίου. Αυτό, με τη σειρά του, θα μεγαλώσει την εμβέλεια της ηλεκτροστατικής άπωσης λόγω διπλοστοιβάδας και επομένως θα ενισχύσει τη σταθερότητα του κολλοειδούς.

- Αλληλεπίδραση van der Waals

Προσροφημένα στρώματα σταθεροποιητικού μέσου στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση της σταθεράς Hamaker και, επομένως, σε εξασθένιση των διασωματιδιακών έλξεων van der Waals. Για την ενέργεια αλληλεπίδρασης στην περίπτωση αυτή (εικόνα Π<sub>10</sub>), οι Vold και Vincent εξήγαγαν την παρακάτω εξίσωση:

$$-12V_A = F_{11}(A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 + F_{22}(A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2})^2 + 2F_{12}(A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})(A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2}) \quad (11)$$

$$\text{Όπου, } F_{ij} = \frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \left( \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right)$$



Εικόνα Π<sub>10</sub> : Το μοντέλο Vold-Vincent.

Τα x και y ορίζονται ως εξής:

$$\text{για } F_{11}, \quad x = \left( \frac{H + 2d}{2a} \right), \quad y = 1$$

$$\text{για } F_{22}, \quad x = \frac{H}{2(a+d)}, \quad y = 1$$

$$\text{για } F_{12}, \quad x = \frac{(H+d)}{(2a+d)}, \quad y = \frac{(a+d)}{a}$$

Ένας από τους βασικότερους, όμως, μηχανισμούς σταθεροποίησης των κολλοειδών είναι η σταθεροποίηση με μακρομόρια, η οποία εξετάζεται στην επόμενη παράγραφο. Στην ουσία, οι δύο προαναφερθέντες μηχανισμοί μπορούν, επίσης, να υπαχθούν στο γενικότερο μηχανισμό της στερικής ή πολυμερικής σταθεροποίησης.

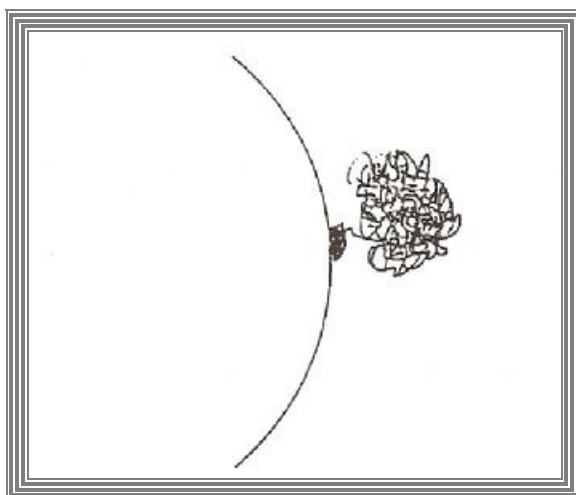
## 12. ΣΤΕΡΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Η σταθερότητα πολλών προστατευμένων κολλοειδών διασπορών δεν μπορεί να εξηγηθεί αποκλειστικά με βάση τις ηλεκτροστατικές απώσεις λόγω δυνάμεων van der Waals. Πρέπει να εξεταστούν άλλοι μηχανισμοί σταθεροποίησης. Όλοι οι μηχανισμοί σταθεροποίησης υπακούουν σε έναν κανόνα: απωστικές αλληλεπιδράσεις θα πρέπει να είναι, τουλάχιστον, συγκρίσιμες με τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις van der Waals, τόσο σε εμβέλεια όσο και σε μέγεθος. Υπάρχουν ελάχιστοι τρόποι ελεγχόμενης σταθεροποίησης των κολλοειδών. Η κύρια δυσκολία απορρέει από το γεγονός ότι η απαιτούμενη εμβέλεια των απωστικών αλληλεπιδράσεων πρέπει να είναι σημαντική εκτεινόμενη σε διάφορα νανόμετρα. Επί του παρόντος υπάρχει ένας ακόμη κύριος

μηχανισμός (ή ακριβέστερα, κατηγορία μηχανισμών) ελεγχόμενης σταθεροποίησης των κολλοειδών, πέραν της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης που εξετάσαμε ως τώρα: η στερική σταθεροποίηση (steric stabilization).

Με τον όρο “στερική σταθεροποίηση” ή “πολυμερική σταθεροποίηση” περιγράφουμε διάφορους πιθανούς μηχανισμούς σταθεροποίησης με προσρόφηση μακρομορίων. (Δε χρησιμοποιείται ο όρος “στερεοχημική σταθεροποίηση” για αποφυγή σύγχυσης με την έννοια της στερεοχημικής παρεμπόδισης, που μάθαμε στην Οργανική Χημεία). Για λόγους σύγκρισης αξίζει να σημειώσουμε τα εξής: Η μέση μεταξύ των άκρων απόσταση ενός μακρομορίου μοριακού βάρους 1.000.000 είναι περίπου 60nm όσο, δηλαδή, και το πάχος  $1/\kappa$  της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, όταν προστίθεται ηλεκτρολύτης 1:1 σε συγκέντρωση περίπου  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ . Η αντιστοιχία αυτή υφίσταται και για τα ζεύγη: 100.000 μοριακό βάρος/ $5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (περίπου 20nm), 10.000 μοριακό βάρος/ $5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (περίπου 6nm). Σε γενικές γραμμές, επομένως, θα μπορούσαμε να πούμε ότι, ελέγχοντας τους παράγοντες που επηρεάζουν τις διαστάσεις των διαμορφώσεων των μακροαλύσεων ελέγχουμε διαστάσεις συγκρίσιμες με την απαιτούμενη εμβέλεια των απωστικών αλληλεπιδράσεων.

Οι στερικοί σταθεροποιητές είναι συνήθως συσταδικά συμπολυμερή (block or graft copolymers), π.χ. τασιενεργά πολυαιθυλενοξειδίου, με μία υδρόφοβη συστάδα (anchor polymer) ισχυρά προσαρτημένη στην επιφάνεια του σωματιδίου και μία υδρόφιλη συστάδα (stabilizing moieties) απλωμένη στο μέσο διασποράς. Λόγω αυτού του αμφίφιλου χαρακτήρα σταθεροποιητικών μακρομορίων, η ορθολογική επιλογή τους γίνεται με κριτήρια ανάλογα με την κλίμακα υδρόφιλου/υδρόφοβου χαρακτήρα (hydrophilic/lipophilic balance – HLB). Στην εικόνα Π<sub>11</sub> παρουσιάζεται σχηματικά η στερική σταθεροποίηση με αμφίφιλα συμπολυμερή.

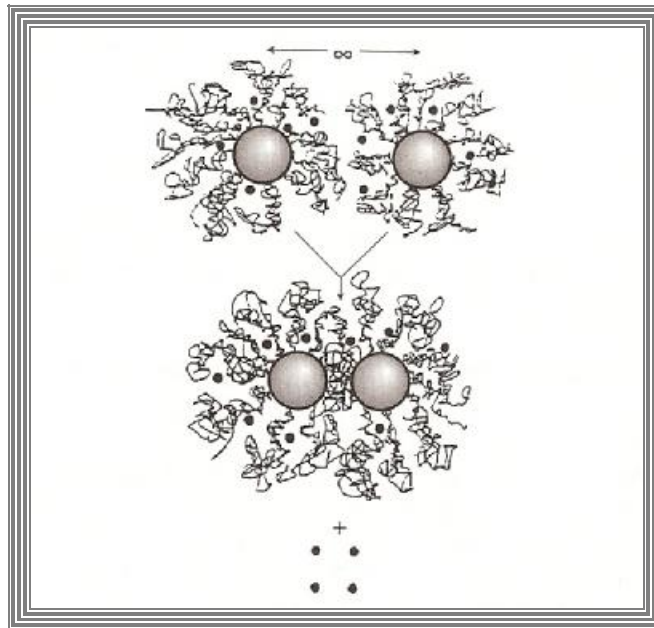


Εικόνα Π<sub>11</sub> : Σχηματική παράσταση της στερικής σταθεροποίησης με αμφίφιλα συμπολυμερή.

Στους μηχανισμούς στερικής σταθεροποίησης περιλαμβάνονται και τα εξής:

- Μία σύγκρουση δύο σωματιδίων θα μπορούσε να συνεπάγεται εκρόφηση του προσροφημένου μακρομορίου. Αλλά καθώς η προσρόφηση είναι μία αυθόρμητη, ενεργειακά ευνοούμενη διεργασία, η αύξηση της ελεύθερης ενέργειας λόγω εκρόφησης ισοδυναμεί με διασωματιδιακή άπωση και επομένως με ενίσχυση της σταθερότητας του κolloειδούς.
- Όταν τα σωματίδια συγκρούονται, τα προσροφημένα στρώματα μπορούν να συμπιεστούν χωρίς να διεισδύσει το ένα μέσα στο άλλο. Αυτή η συμπίεση θα οδηγήσει σε περιορισμό των διαμορφώσεων του μακρομορίου και επομένως σε μείωση της εντροπίας και αύξηση της ελεύθερης ενέργειας, ενισχύοντας, έτσι, τη σταθερότητα του κolloειδούς συστήματος. Στην πράξη, αυτός ο μηχανισμός δεν είναι εξαιρετικά σημαντικός.
- Τα προσροφημένα στρώματα μεταξύ των μακρομορίων μπορεί να διεισδύσουν το ένα στο άλλο δίνοντας μία αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης των δομικών μονάδων των πολυμερών. Ανάλογα τώρα με την ισορροπία των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς – πολυμερούς και πολυμερούς – μέσου διασποράς, αυτή η αλληλοδιείσδυση μπορεί να οδηγήσει είτε σε διασωματιδιακή άπωση ή έλξη με έναν ωσμωτικό μηχανισμό. Εκτός από τις ενθαλπικές και εντροπικές μεταβολές, η αλληλοδιείσδυση αυτή, όταν είναι εκτεταμένη μπορεί να προκαλέσει επίσης και μία ελαστική άπωση των σωματιδίων.

Στην εικόνα  $\Pi_{12}$  παρουσιάζεται σχηματικά ο μηχανισμός στερικής σταθεροποίησης λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του πολυμερούς στη μεταξύ των συγκρουόμενων σωματιδίων περιοχή και εκτόπισης του διαλύτη. Κατά το μηχανισμό αυτό μειώνεται η εντροπία ανάμειξης πολυμερούς/διαλύτη, οπότε δεν ευνοείται η θρόμβωση, δηλαδή, το σύστημα εμφανίζει μία εντροπική σταθεροποίηση. Αυτό, όμως, μας οδηγεί στη φαινομενολογική εξέταση της στερικής σταθεροποίησης.



Εικόνα  $\Pi_{12}$  : Σχηματική παράσταση της εντροπικής σταθεροποίησης. Οι μαύροι κύκλοι παριστούν μόρια διαλύτη.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Κ. Παναγιώτου (Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης), Διεπιφανειακά φαινόμενα και κolloειδή συστήματα, Εκδόσεις Ζήτη, (Μάιος 1995), Θεσσαλονίκη.